

Optische Spektroskopie an den Dirac *nodal line* Materialien ZrXY und dem Weyl Typ-II Halbmetall WTe_2 unter extremen Bedingungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Markus Krottenmüller

Augsburg, November 2020

Erstgutachter: Prof. Dr. C. A. Kuntscher

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. J. Krenner

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2020

Für Helma Mörxbauer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dirac- und Weyl-Physik in kondensierter Materie	5
2.1	Dirac Halbmatalle	5
2.2	<i>Nodal lines</i> in 3 Dimensionen	7
2.3	Weyl Halbmatalle in 3 Dimensionen	8
2.4	Optische Eigenschaften von Dirac Materialien	10
2.5	Fermifläche unter externem Druck	12
3	Optische Spektroskopie unter extremen Bedingungen	15
3.1	Optische Konstanten	15
3.2	Optische Spektroskopie	21
3.2.1	Fouriertransformations-Spektroskopie	21
3.2.2	Raman Spektroskopie	23
3.2.3	Infrarot- und optische Mikrospektroskopie	24
3.3	Extreme Bedingungen	26
3.3.1	Hohe Drücke	26
3.3.2	Kombination hoher Drücke und tiefer Temperaturen	30
4	Physikalische Eigenschaften von ZrXY [$X=(\text{Si}, \text{Ge})$ und $Y=(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$]	33
4.1	Kristallstruktur der ZrSiS Familie, chemischer Druck und Gitterdynamik	33
4.2	Elektronische Eigenschaften der ZrSiS Familie	38
4.2.1	Elektronische Bandstruktur	38
4.2.2	Optische Eigenschaften und Auswirkungen chemischen Drucks	44
4.3	Auswirkungen externen Drucks auf die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von ZrSiTe	56

4.3.1	Kristallstruktur und Gitterdynamik unter externem Druck . . .	58
4.3.2	Optische Eigenschaften unter externem Druck	64
4.3.3	Bandstruktur und Fermifläche unter externem Druck	70
4.4	Diskussion	72
5	Physikalische Eigenschaften von WTe₂	77
5.1	Kristallstruktur von WTe ₂	77
5.2	Elektronische Eigenschaften von WTe ₂	78
5.2.1	Extrem hoher Magnetowiderstand	79
5.2.2	Weyl Halbmetall Typ-II	81
5.3	WTe ₂ unter externem Druck	81
5.3.1	Druckinduzierte Supraleitung	82
5.3.2	Optische Eigenschaften bei Raumtemperatur unter Druck . . .	83
5.3.3	Optische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen unter Druck .	91
5.4	Diskussion	98
6	Zusammenfassung	101
A	Weitere Methoden	103
A.1	XRD-Messungen	103
A.2	DFT-Berechnungen	104
B	Zusätzliche Abbildungen zu ZrSiTe unter externem Druck	107
C	Zusätzliche Abbildungen zu WTe₂	111
C.1	Zusätzliche Abbildungen zu WTe ₂ unter externem Druck bei Raum- temperatur	111
C.2	Zusätzliche Abbildungen zu WTe ₂ bei tiefen Temperaturen	114

Kapitel 1

Einleitung

Die Universalität von Mathematik und Physik zählt zu den größten Stärken dieser beiden Wissenschaftsbereiche und begründet auch ihre gute Zusammenarbeit. Die Mathematik, als die Sprache der Natur, hat die Physik in natürlicher Weise seit jeher stark beeinflusst. Aber durch ihren gegenseitigen Austausch haben stets beide Disziplinen voneinander profitiert. So kam es erst kürzlich durch Forschungen aus der Hochenergiephysik [1] zur Wiederentdeckung und zur breiten Bekanntmachung einer wichtigen Identität aus der linearen Algebra, die es erlaubt Eigenvektoren aus den Eigenwerten einer hermiteschen Matrix zu berechnen [2]. Ein abstrakter Bereich aus der Mathematik, der die Physik in der heutigen Zeit wohl mit am Meisten beeinflusst, ist die Topologie. Mithilfe topologischer Konzepte, angewandt auf die Physik der kondensierten Materie, konnte der 1980 entdeckte Quaten-Hall-Effekt [3] (Physik Nobelpreis 1985 [4]) theoretisch erklärt werden, was dann 2016 ebenfalls zum Physik Nobelpreis für die Beteiligten Theoretiker führte [5]. Außerdem führte diese Herangehensweise zur Vorhersage von zahlreichen exotischen Quantenphasenzuständen [6], wie topologische Isolatoren, topologische Halbmetalle sowie topologische Supraleiter [7, 8, 9]. Von ihnen konnten auch schon mehrere realisiert werden und sie haben viele potentielle Anwendungen wie superschnelle Transistoren, Optoelektronik, Spintronik, Valleytronik und Quantencomputer [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. So existieren auf der Oberfläche von topologischen Supraleitern sogenannte Majorana Moden, die sehr stabile Qubits darstellen könnten, was eines der Hauptprobleme von Quantencomputern lösen würde [17, 18].

Innerhalb der Physik ermöglicht die Universalität der darin beschriebenen Gesetzmäßigkeiten eine enge Verbindung scheinbar komplett unterschiedlicher Teilbereiche [19]. So können in bestimmten Systemen kondensierter Materie exotische Phänomene wie beispielsweise schwarze Löcher studiert werden [20]. In dieser Arbeit möchte

ich den Fokus auf eine Art der vorher erwähnten topologischen Halbmetalle, nämlich den Dirac Materialien (für Forschungen an dessen prominentesten Vertreter Graphen gab es 2010 den Physik Nobelpreis [21]), legen. Die Dirac Physik ist normalerweise im Zusammenhang mit relativistischen Teilchen in der Elementarteilchen- bzw. Hochenergiephysik bekannt. In der kondensierten Materie sind die beteiligten Teilchen in der Regel deutlich langsamer als die Lichtgeschwindigkeit und relativistische Effekte spielen in erster Näherung keine Rolle. Durch die Wechselwirkung der vielen beteiligten Teilchen kommt es aber zur Ausbildung von Bandstrukturen, die die Gegebenheiten für freie relativistische Teilchen widerspiegeln können. Die mikroskopische Umgebung innerhalb der Kristalle dient somit sozusagen als Simulation für relativistische Effekte, die mit Konzepten aus der Hochenergiephysik beschrieben werden können. So existieren innerhalb von Dirac Materialien Quasiteilchen, die einer relativistischen Dirac Gleichung folgen.

Dabei gibt es weitere Unterscheidungen innerhalb der Dirac Materialien. In einem Dirac Halbmetall gibt es z.B. einzelne Punkte in deren Nähe sich eine Energiedispersion, wie sie aus der Dirac Gleichung folgt, ergibt, die sogenannten Dirac Kegel. Es können auch mehrere Dirac Kegel entlang einer Linie im k -Raum existieren, dann spricht man von einem *nodal line* Halbmetall. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die durch die Bandstruktur beschriebene Dispersion, der aus einer Weyl Gleichung¹ entspricht. So ist es möglich, in einem System kondensierter Materie, die in der Elementarteilchenphysik bisher noch nicht entdeckten, theoretisch vorhergesagten Weyl Fermionen zu studieren.

Im Rahmen dieser Arbeit untersuche ich zwei dieser Dirac Materialien unter extremen Bedingungen, nämlich verschiedene Verbindungen innerhalb der isostrukturellen *nodal line* Materialien ZrXY und das Weyl Halbmetall WTe_2 . Der Schwerpunkt liegt dabei auf der optischen Spektroskopie, da sie eine Methode ist, die Dirac bzw. Weyl Punkte die oberhalb der Fermienergie liegen studieren kann. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf den Einfluss des chemischen Drucks auf die optischen Eigenschaften der ZrXY Verbindungen [22], sowie den Einfluss externen Drucks auf die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von ZrSiTe [23, 24]. Die verwendeten Hauptmethoden sind dabei optische und Raman Spektroskopie unter Druck, unterstützt durch Bandstrukturrechnungen, die die Änderungen in der Bandstruktur aufgrund des Drucks aufzeigen. WTe_2 besitzt sowohl supraleitende Eigenschaften, wie auch eine nichttriviale Topologie, was es zu einem Kandidat der

¹Ein Spezialfall der Dirac Gleichung für masselose Teilchen mit Spin $-\frac{1}{2}$.

oben erwähnten topologischen Supraleiter macht. Von WTe_2 präsentiere ich Ergebnisse aus optischen Messungen unter hohen Drücken bei Raumtemperatur [25] und bei simultaner Anwendung hoher Drücke und tiefer Temperaturen, die genauere Einblicke in das Phasendiagramm dieses Materials liefern sollten.

Kapitel 2

Dirac- und Weyl-Physik in kondensierter Materie

Zu Beginn möchte ich in diesem Kapitel die physikalischen Konzepte die der Motivation dieser Arbeit zugrunde liegen kurz vorstellen. Diese Abhandlung kann selbstverständlich nur einem Anschnitt dieses noch jungen und sich rasch entwickelnden Forschungsthemas gerecht werden und erhebt auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sei auf bereits zahlreich erschienene Überblicksartikel verwiesen [9, 26, 27, 28]. Hier werde ich nur kurz auf die generellen Eigenschaften der sogenannten Dirac Halbmetalle eingehen. Dann werde ich zwei mögliche Spezialfälle betrachten, nämlich die sogenannten *nodal line* und Weyl Halbmetalle. Anschließend werde ich die theoretischen Aspekte der in der vorliegenden Arbeit im Fokus stehenden optischen Eigenschaften dieser Materialsysteme erläutern. Am Ende des Kapitels möchte ich noch kurz den Einfluss externen Drucks auf die Fermifläche solcher Dirac Materialien behandeln.

2.1 Dirac Halbmetalle

Die Dirac Physik spielt als Vereinigung von Quantenmechanik und spezieller Relativitätstheorie in der Regel bei sehr hohen Energien, wie sie in der Elementarteilchenphysik vorkommen, eine Rolle. In Systemen kondensierter Materie, in denen die relevanten Energieskalen um ein Vielfaches kleiner sind als die Ruhemasse der Elektronen, sollte die Dirac Physik demnach keinen großen Einfluss haben. Allerdings führt die Wechselwirkung langsamer Elektronen mit dem periodischen Potential in einem Kristall zu Energiedispersionen, die effektiv und lokal durch eine Dirac Gleichung beschrieben werden können. Das prominenteste Beispiel ist dabei sicherlich

das von Graphen [29]. Eine einfache *tight binding* Beschreibung der Bandstruktur von Graphen reicht aus um die relevanten Konzepte zu erläutern [30]. Demnach treten in Graphen an den K Punkten der Einheitszelle im reziproken Raum Bandkreuzungen auf. Da die Energiedispersion in der unmittelbaren Umgebung dieser Kreuzungspunkte näherungsweise linear ist, lässt sich die Bandstruktur in diesem Bereich durch eine (2+1)-dimensionale Dirac Gleichung mit Hamiltonian H_D der Form [26]

$$H_D = v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + m v_F^2 \sigma_z \quad (2.1)$$

beschreiben. Dabei sind $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)^1$ und σ_z die Pauli Matrizen, \mathbf{p} der Impulsoperator, v_F die Fermigeschwindigkeit und m die Masse der Elektronen. Im Falle einer lückenlosen Bandkreuzung wird die Bandstruktur dort lokal durch den Hamiltonian aus Gleichung 2.1 und Masse $m = 0$ beschrieben. Deshalb spricht man im Zusammenhang der Dirac Physik in kondensierter Materie oft von masselosen Fermionen. Allerdings tritt dieser Tatbestand eher selten auf, da z.B. die Spin-Bahn Wechselwirkung zu einer Aufspaltung führt, welche durch den Masseterm in Gleichung 2.1 beschrieben wird, wie es auch in Graphen der Fall ist [31].

Analog zu der Behandlung von Graphen lässt sich Gleichung 2.1 leicht auf drei räumliche Dimensionen erweitern und auf lineare Bandkreuzungspunkte in dreidimensionalen Systemen anwenden. Ist dies in einem Material möglich, spricht man dabei von einem Dirac Halbmetall. Da die elektronischen Eigenschaften in einem Festkörper hauptsächlich von der Bandstruktur nahe der Fermienergie E_F bestimmt sind, bezeichnet man in der Regel nur solche Materialien als Dirac Materialien, die eine näherungsweise lineare Bandkreuzung in der Nähe der Fermienergie aufweisen.

Eine weitere Besonderheit dieser Materialien ist, dass solche Kreuzungspunkte, welche Dirac Punkte genannt werden, in der Regel nicht zufällig auftreten. Zum einen muss für das Auftreten von Dirac Punkten sowohl Zeitumkehrsymmetrie, als auch Inversionssymmetrie gelten. Damit ist jedes Band an jedem \mathbf{k} -Punkt zweifach entartet. Wenn nun die Entartung an einem Kreuzungspunkt durch räumliche Symmetrien erhalten bleiben, spricht man von einem symmetriegeschützten Dirac Punkt (vierfach entartet). Dies liegt darin begründet, dass solche Situationen von linearen Bandkreuzungen oft mit Bandinversionen einhergehen [9], was in Abb. 2.1 dargestellt ist. Tritt eine Bandinversion auf, führen an \mathbf{k} -Punkten niedriger Symmetrie in der Regel Wechselwirkungen über Hybridisierung zu einer vermiedenen Kreuzung

¹Vektorwertige Größen sind in dieser Arbeit fett gekennzeichnet.

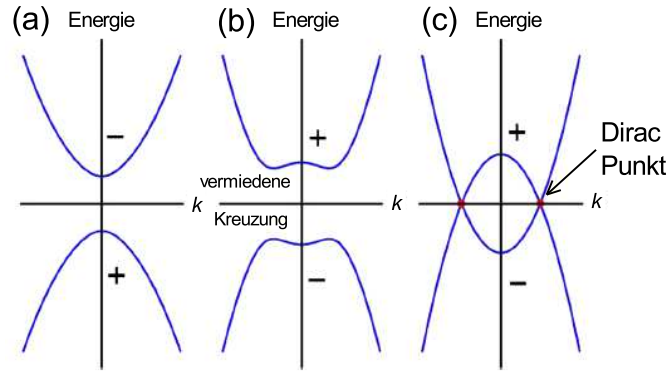


Abbildung 2.1: Entwicklung eines Dirac Punktes über eine Bandinversion. Die Bandinversionskreuzung vertauscht die Parität (\pm) der $\mathbf{k} = 0$ Eigenzustände im (a) uninvertierten und (b) invertierten Fall. (b) Die invertierten Bänder sind zweifach entartet und sie erfahren eine vermiedene Kreuzung bei $\mathbf{k} \neq 0$ und eine Bandlücke entsteht. (c) Die Hybridisierung ist entlang einer Symmetrielinie verboten, was zwei Punkte mit vierfacher Entartung hinterlässt, die Dirac Punkte. (Angelehnt an [9])

der Bänder [Abb. 2.1(b)]. An \mathbf{k} -Punkten hoher Symmetrie können diese Hybridisierungen allerdings durch Symmetrien des Kristallgitters verboten sein [Abb. 2.1(c)], sodass die vierfache Entartung an diesem Punkt durch die Symmetrie geschützt ist und ein Dirac Punkt entsteht [Abb. 2.2(a)].

Aus der Beschreibung der Fermionen durch die Dirac Gleichung lassen sich einige Phänomene aus der relativistischen Quantenmechanik direkt auf Dirac Materialien übertragen [26]. So gibt es z.B. eine neue Erhaltungsgröße, die Chiralität $X = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}/p$. Daraus folgt, dass mit der Rückstreuung $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ immer auch eine Änderung des (Pseudo-)Spins $\boldsymbol{\sigma}$ verbunden sein muss. In der Konsequenz ist die Rückstreuung stark unterdrückt, was zu einer hohen Mobilität der entsprechenden Ladungsträger führt. Außerdem reagieren Dirac Materialien sensitiver auf magnetische Felder. Dies liegt darin begründet, dass der Abstand der quantisierten Landau Niveaus der Elektronen in einem magnetischen Feld der Stärke B sich von einer normal linearen B -Feld Abhängigkeit zu einer \sqrt{B} -Abhängigkeit für masselose Dirac Systeme ändert [32].

2.2 Nodal lines in 3 Dimensionen

Ein sogenanntes 3D Analogon zu Graphen besitzt eine lineare Dispersion vom Dirac Punkt aus in alle drei Raumrichtungen. Ist die Energiedispersion in einer Richtung

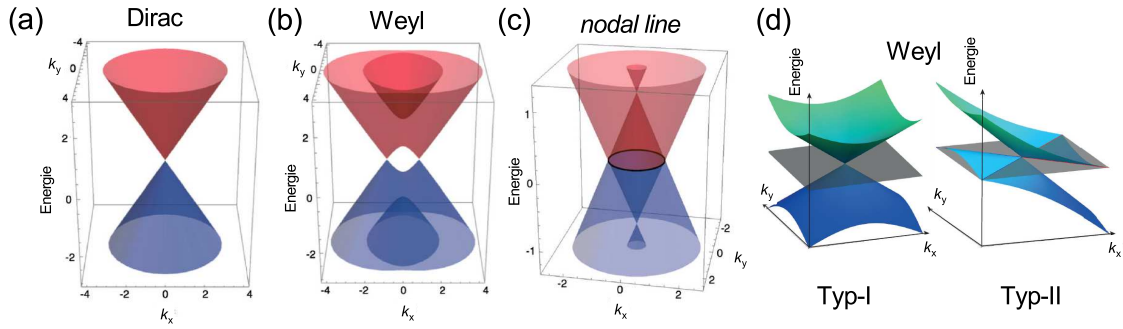


Abbildung 2.2: Energiedispersion um (a) Dirac Punkt (Dirac Kegel), (b) Weyl Punkte und (c) *nodal line*. (Angelehnt an [33]) (d) Vergleich von Weyl Typ-I und Typ-II Punkten. (Angelehnt an [34])

konstant oder nahezu konstant, gibt es mehrere Dirac Punkte verringerter Dimension auf einer Linie entlang der (quasi-)konstanten Dispersion, eine sogenannte *nodal line* [Abb. 2.2(c)] [27, 35]. Deswegen sind die Dirac Zustände in einem dreidimensionalen *nodal line* Halbmetall (quasi-)zweidimensional und ihre Quasiteilchen verhalten sich analog zu den Dirac Fermionen in Graphen [36]. Aufgrund einer höheren Anzahl an Dirac Punkten und damit einhergehend einer größeren Konzentration von Dirac Fermionen, sind die relativistischen Eigenschaften solcher Materialien verstärkt. Allerdings kann eine starke Spin-Bahn Wechselwirkung eine Aufspaltung an den Kreuzungspunkten induzieren und dadurch die *nodal line* zerstören [28]. Zusätzliche Symmetrien können diese Aufspaltung jedoch verhindern und den *nodal line* Zustand beschützen [37]. Nichtsymmorphe Symmetrien, d.h. Punktgruppenoperationen verbunden mit nichtprimitiven Translationen, sind ein Beispiel wie zusätzliche Symmetrien (neben der notwendigen Inversions- und Zeitumkehrsymmetrie) Dirac Punkte in drei Dimensionen schützen können [38]. ZrSiS und seine isostrukturellen Verwandten stellen dabei eine Realisierung einer durch nichtsymmorphe Symmetrien geschützte *nodal line* dar [36, 39].

2.3 Weyl Halbmetalle in 3 Dimensionen

Ein weiterer Fall eines Dirac Materials ist ein sogenanntes Weyl Halbmetall. Eigentlich handelt es sich in der kondensierten Materie bei Weyl Systemen sogar um eine Verallgemeinerung von Dirac Systemen, denn die Symmetriebedingungen dafür sind schwächer. Die Weyl Physik wird dabei durch den Dirac Hamiltonian (vergleiche Gleichung 2.1) im masselosen Grenzfall beschrieben (entspricht der relativistischen

Weyl Gleichung). Weyl Punkte benötigen nicht unbedingt eine Stabilisierung durch Symmetrien sondern sind bereits aufgrund der Form ihres Hamiltonians gegenüber kleinen Störungen stabil [9, 26]. Da einzelne Weyl Punkte als topologisch geschützte chirale Ladungen angesehen werden können, die über die ganze Brillouin Zone verschwinden muss, müssen Weyl Punkte immer mindestens als Paar mit entgegengesetzter Chiralität auftreten [Abb. 2.2(b)]. Wenn zwei Weyl Punkte entgegengesetzter Chiralität am selben \mathbf{k} -Punkt auftreten, annihilieren sie sich gegenseitig oder, falls sie symmetriegeschützt sind, bilden einen Dirac Punkt. Weyl Punkte haben daher nur eine zweifache Entartung.

Die Bildung von Weyl Punkten erfordert daher nichtentartete Bänder, weshalb entweder die Zeitumkehr- oder die Inversionssymmetrie gebrochen sein muss. Bei Brechung von Zeitumkehrsymmetrie, was natürlicherweise durch ein Magnetfeld bzw. eine magnetische Ordnung geschieht, wird die energetische Entartung aufgehoben und es ergeben sich zwei Weyl Punkte unterschiedlicher Chiralität bei unterschiedlichen Energien. Diese Weyl Punkte sind allerdings instabil und es öffnet sich eine Bandlücke, was dann zu der Bildung von zwei Weyl Punkten bei unterschiedlichen \mathbf{k} -Punkten führt [Abb. 2.2(b)] [28]. Bei gebrochener Inversionssymmetrie, wie in der TaAs Familie [40], entstehen zwei Weyl Punkte gleicher Chiralität bei unterschiedlichen Impulsvektoren \mathbf{k}_0 und $-\mathbf{k}_0$. Da die Summe der Chiralitäten Null sein muss, ergibt sich in diesem Fall eine minimale Anzahl von vier Weyl Punkten. Die Existenz von mehreren Weyl Punkten verschiedener Chiralität an unterschiedlichen \mathbf{k} -Punkten zieht exotische physikalische Phänomene nach sich, wie Fermi-Bogen-Zustände und die sogenannte chirale Anomalie.

Zusätzlich zu den regulären Typ-I Weyl Halbmetallen gibt es noch sogenannte Typ-II Weyl Halbmetalle [34]², wobei WTe₂ als erstes solches Material vorgeschlagen wurde. Diese besitzen Typ-II Weyl Punkte, welche ebenfalls zweifach entartet sind, aber von stark gekippten Dirac Kegeln geformt werden [siehe Abb. 2.2(d)]. Dabei ist es unmöglich eine Zustandsdichte von Null an der Fermienergie zu erhalten und es wird immer *electron pockets* und *hole pockets* geben. Falls E_F durch den Weyl Punkt verläuft, befindet sich dieser exakt am Kontaktpunkt der beiden *pockets* [28]. Weyl Fermionen vom Typ-II haben kein Pendant in der Hochenergiephysik, da sie die Lorentzinvarianz brechen, und sie besitzen unterschiedliche elektronische Eigenschaften im Vergleich zu Weyl Fermionen vom Typ-I.

²Die Unterteilung in Typ I und Typ II bei gekippten Dirac Kegeln gibt es auch für Dirac Halbmetalle.

2.4 Optische Eigenschaften von Dirac Materialien

Der Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in den optischen Eigenschaften der untersuchten Dirac Materialien. Eine geeignete zu untersuchende, physikalische Größe ist dabei die optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}^3$. Sie beschreibt die Ladungsdynamik innerhalb von Medien und wird in Kapitel 3.1 näher erläutert. Dirac und Weyl Materialien zeigen eine außerordentliche Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit, verglichen mit konventionellen Halbmetallen. So besitzt das bekannteste Beispiel Graphen eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit und sie ist pro atomarer Schicht quantisiert durch $\frac{\pi}{2}G_0$, mit dem Leitwertquantum $G_0 = e^2/h$, der Elementarladung e und des Planck'schen Wirkungsquantums h [41, 42, 43].

Da die optische Leitfähigkeit über Fermi's goldene Regel mit der Zustandsdichte bzw. in diesem Fall mit der gemeinsamen Zustandsdichte (JDOS⁴) für konstante Matricelemente über

$$\sigma_1(\omega) \propto \frac{\text{JDOS}(\omega)}{\omega} \quad (2.2)$$

zusammenhängt [44, 45], ist sie wie die JDOS stark von der Dimensionalität d des Elektronensystems abhängig [46]. Allgemein ergibt sich für zwei nichtwechselwirkende, sich an der Fermienergie E_F symmetrisch berührende Bänder mit Dispersion $E(k) \propto k^z$ die optische Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega) \propto \omega^{(d-2)/z}$ [47, 48]. Für zweidimensionale, ideale Dirac und Weyl Materialien ergibt sich wie erwähnt eine konstante Leitfähigkeit, während in drei Dimensionen eine lineare Frequenzabhängigkeit vorliegt [49, 50]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{e^2}{24\pi\hbar^3 v_F} \omega \quad (2.3)$$

Dieses generelle Ergebnis gilt für den Fall von einem Dirac oder Weyl Punkt mit Ladungsneutralität, ohne Bandlücke, ohne Streuung und bei Temperatur $T=0$ K [50]. Dennoch ist die lineare Frequenzabhängigkeit der optischen Leitfähigkeit ein charakteristisches Merkmal für dreidimensionale Dirac und Weyl Materialien und die Steigung ein Maß für die Fermigeschwindigkeit bzw. die Steigung der linearen Energiedispersion. Ohne Ladungsneutralität, d.h. wenn die Fermienergie E_F nicht durch den Kreuzungspunkt verläuft (so wie es im Allgemeinen der Fall ist), setzt der lineare Anstieg der interband-Übergänge stufenartig erst bei der Energie $2E_F$ ein, wobei E_F in diesem Fall gleich dem Abstand zum Kreuzungspunkt ist [siehe

³Mit $\hat{}$ werden in dieser Arbeit komplexe Größen gekennzeichnet.

⁴Aus dem Englischen *joint density of states*.

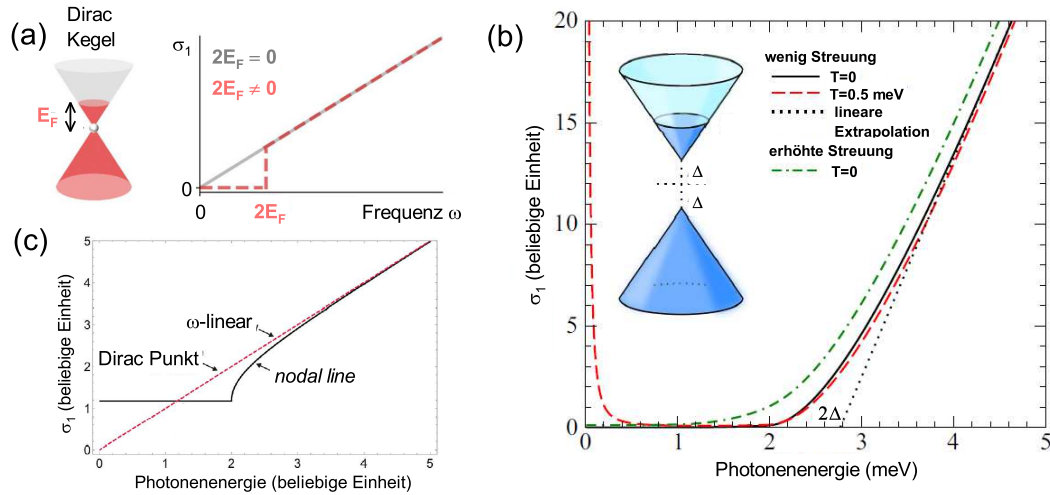


Abbildung 2.3: (a) Energiedispersion um Dirac Punkt (Dirac Kegel) mit E_F nicht durch den Kreuzungspunkt verlaufend (links) und daraus resultierende optische Leitfähigkeit σ_1 für $E_F = 0$ und $E_F \neq 0$ (rechts) (Angelehnt an [51]) (b) Optische Leitfähigkeit σ_1 für den Fall einer masselosen Bandlücke 2Δ für verschiedene Streuungen und Temperaturen. Einschub: Dirac Kegel mit Bandlücke 2Δ . (Angelehnt an [50]) (c) Optische Leitfähigkeit σ_1 einer idealisierten, kreisförmigen *nodal line*. (Angelehnt an [44])

Abb. 2.3(a)]. Dieses Verhalten ist auch für nicht-Dirac Materialien als Pauli Kante bekannt. Eine finite Temperatur ebenso wie Streuung verwäscht diesen stufenartigen Anstieg der Leitfähigkeit. Außerdem gibt es zusätzlich einen intraband- bzw. Drude Beitrag durch Wanderladungsträger.

In den oberen Fällen verläuft die lineare Steigung bzw. ihre Verlängerung stets durch den Ursprung. Im Falle einer masselosen Bandlücke 2Δ verschiebt sich die lineare optische Leitfähigkeit zu höheren Energien, da zuerst die Bandlücke überkommen werden muss, und σ_1 schneidet die Abszisse bei einer Energie von 2Δ [siehe Abb. 2.3(b)] [50]. Bei massebehafteten Bandlücken, wie z.B. durch die Spin-Bahn Wechselwirkung induziert, kommt es zu kleinen Abweichungen der linearen Energiedispersion Nahe des Kreuzungspunktes und demnach zu Abweichungen der linearen optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Energien. Schnittpunkte mit der Ordinate können ebenfalls vorkommen, wobei deren Entstehung in der Regel komplizierter ist und z.B. Streuung [50] oder eine Überlagerung mehrerer Beiträge involviert [51].

Da, wie weiter oben erwähnt, Weyl Punkte immer in Paaren auftreten, ist auch deren optische Signatur im Prinzip von Dirac Punkten unterscheidbar. In einem einfachen Modellsystem mit zwei Weyl Punkten an verschiedenen \mathbf{k} -Punkten und

entartet in Energie ergeben sich demnach zwei quasilineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen [52]. Dabei ist auch ein Unterschied in den optischen Eigenschaften von Weyl Typ-I und Typ-II vorhanden, jedoch marginal [53]. Insgesamt sind die Unterschiede in den optischen Eigenschaften von dreidimensionalen Dirac und Weyl Materialien in realen Materialien kaum auszumachen, weshalb durch rein optische Messungen nicht zwischen den beiden unterschieden werden kann. Dazu kommt, dass in realen Materialien oft sowohl Dirac-artige, als auch topologisch triviale Bänder in der Nähe der Fermienergie vorhanden sind, was die Identifikation von Dirac Physik bereits erschweren kann [54, 55]. Beispiele für die experimentelle Verifikation von Gleichung 2.3 sind für die Dirac Halbmetalle ZrTe_5 [48] und Cd_3As_2 [56] vorhanden, obwohl es für beide Fälle alternative Erklärungsmethoden gibt [57, 58]. Für das Weyl Halbmetall TaAs [59, 60] ist die Zuordnung jedoch allgemein akzeptiert.

Im Gegensatz zu Dirac und Weyl Halbmetallen ist die optische Signatur von *nodal line* Halbmetallen unterschiedlich [61]. Wie oben beschrieben ist, ist die Dimensionalität von Dirac Fermionen in *nodal line* Halbmetallen effektiv verringert und sie haben zweidimensionalen Charakter. Daraus ergibt sich für eine energetisch entartete, kreisförmige *nodal line* ein Bereich konstanter optischer Leitfähigkeit, welche für höhere Energien in die bekannte lineare Abhängigkeit übergeht [44, 45], wie in Abb. 2.3(c) dargestellt ist. Im Gegensatz zu Graphen hat dieser konstante Bereich keinen universellen Wert, sondern er hängt von der Länge der *nodal line* k_0 im \mathbf{k} -Raum ab [44]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{e^2 k_0}{12\pi\hbar^2 v_F} \quad (2.4)$$

Im Falle einer linear dispersiven *nodal line* ergibt sich wiederum eine ω -lineare Abhängigkeit der optischen Leitfähigkeit [51]. Schilling et al. [62] beobachteten als Erste die konstante Signatur der *nodal line* in ZrSiS und darauf gehe ich in Kapitel 4.2.2 noch genauer ein.

2.5 Fermifläche unter externem Druck

Da sich die Ergebnisse dieser Arbeit auch stark auf die optischen Eigenschaften unter Druck konzentrieren, möchte ich hier noch eine kurze Betrachtung der Fermifläche eines (Halb-)Metalls, und damit verbunden den elektronischen bzw. auch den op-

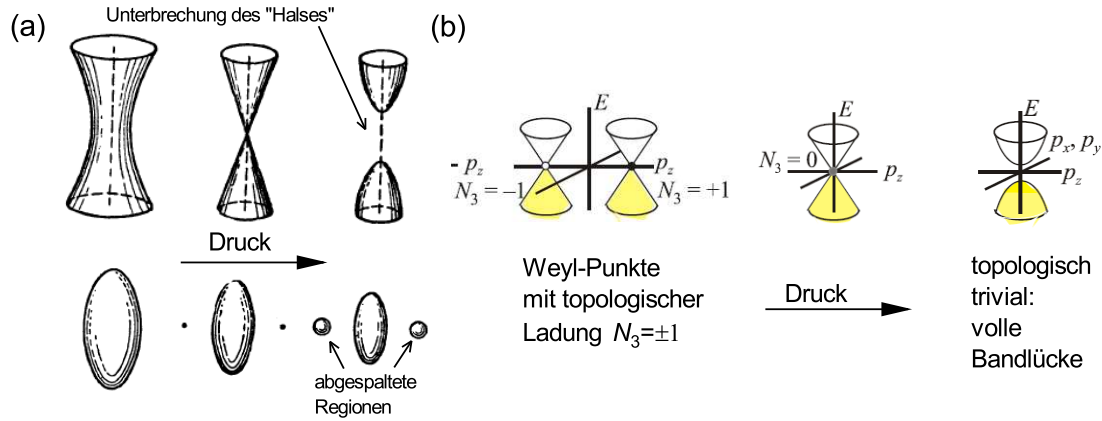


Abbildung 2.4: (a) Beispiele der Änderung der Topologie der Fermifläche bei einem klassischen Lifshitz-Übergang. (Angelehnt an [63]) (b) Beispiel eines topologischen Lifshitz-Übergangs bei dem sich der topologisch-elektronische Zustand von Weyl Typ-I zu trivial ändert. (Angelehnt an [64])

tischen Eigenschaften, unter Druck darbieten. Elektronische Phasenübergänge⁵ in Metallen wurden zuerst von Lifshitz in 1960 als Übergänge eingeführt, bei denen sich die Topologie der Fermifläche als Ergebnis von kontinuierlichen Deformationen unter hohem externen Druck ändert [63]. Beispiele für druckinduzierte Änderungen der Topologie der Fermifläche werden dort als die Umwandlung offener Fermiflächen beschrieben, wie z.B. der Übergang einer gewellten, zylinderförmigen Fermifläche, wie sie typisch für geschichtete Materialien ist, in eine geschlossene (Unterbrechung eines „Halses“ der Fermifläche), oder auch das Erscheinen neuer abgespaltener Regionen der Fermifläche [siehe Abb. 2.4(a)]. Wichtig ist dabei, dass die Änderungen der Topologie der Fermiflächen bei einem solchen Lifshitz-Übergang nicht mit einer Änderung der Kristallsymmetrie zusammenhängen. Aufgrund ihrer Verbindung mit der Topologie der Fermifläche, werden Lifshitz-Übergänge auch als (elektronisch) topologische (Phasen-)Übergänge bezeichnet. Dabei bezieht sich „topologisch“ jedoch nicht auf eine mögliche nichttriviale Topologie der elektronischen Zustände, wie sie in Dirac Materialien vorkommen, sondern auf die Topologie der Fermifläche. Nichtsdestotrotz eröffnen nichttriviale topologische Elektronenzustände eine ganze Reihe exotischer, topologischer Lifshitz-Übergänge, bei denen sich zusätzlich zu der Topologie der Fermifläche auch die Art dieser topologisch-elektronischen Phase ändern

⁵Lifshitz weist darauf hin, dass die besprochenen elektronischen Übergänge streng genommen nicht als Phasenübergänge bezeichnet werden sollten [63]. Er spricht in diesem Zusammenhang immer von Anomalien, obwohl man diese Anomalien nach der Klassifizierung von Ehrenfest [65] auch als Phasenübergänge der Ordnung $2\frac{1}{2}$ bezeichnen könnte.

kann, wie in Refs. [64, 66] beschrieben und in Abb 2.4(b) anhand des Übergangs von einem Weyl Halbmetall (Fermifläche besteht aus zwei Punkten) in eine Phase mit voller Bandlücke (keine Fermifläche) dargestellt ist. Im Folgenden benutze ich die Bezeichnung topologische (Phasen-)Übergänge für klassische Lifshitz-Übergänge.

Kapitel 3

Optische Spektroskopie unter extremen Bedingungen

Die meisten in dieser Arbeit präsentierten experimentellen Ergebnisse lassen sich der optischen Spektroskopie zuordnen. Im Folgenden werde ich genauer auf die Grundlagen der verwendeten Methoden, nämlich Fouriertransformations- und Raman-Spektroskopie, eingehen. Da viele der untersuchten Effekte in den jeweiligen Proben nur unter extremen Bedingungen auftreten, werde ich die dafür nötigen Apparaturen vorstellen. Insbesondere handelt es sich dabei um Diamantstempeldruckzellen zur Erzeugung hoher Drücke und Kryostaten zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Zur Beobachtung der Proben innerhalb dieser Geräte ist zudem die Nutzung eines Infrarot- bzw. optischen Mikroskops notwendig.

3.1 Optische Konstanten

In der optischen Spektroskopie wird die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie ausgenutzt, um Aussagen über deren Eigenschaften, wie z.B. den elektronischen Eigenschaften, treffen zu können. Die sogenannten optischen Konstanten stellen dabei Größen dar, die diese Wechselwirkung materialspezifisch beschreiben. Dabei ist anzumerken, dass diese keine Konstanten im strengen Sinne darstellen, sondern jeweils frequenzabhängige Funktionen $F(\omega)$ sind¹. In der folgen-

¹Photonen von Licht der Wellenlänge λ , Frequenz ν , Kreiswellenzahl k bzw. Kreisfrequenz ω haben eine Energie $E = hc/\lambda = h\nu = \hbar kc = \hbar\omega$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c . Deshalb sind alle diese Größen austauschbar und ich werde sie innerhalb dieser Arbeit als äquivalent verwenden, in der Regel mit der Einheit Wellenzahl cm^{-1} oder Elektronenvolt eV.

den kurzen Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigen optischen Konstanten orientiere ich mich hauptsächlich an Ref. [67]. Dabei verwende ich für die Gleichungen wie auch dort Gauß'sche Einheiten.

Als Ausgangspunkt dienen die Maxwell Gleichungen, die eine vollständige Beschreibung der klassischen Elektrodynamik liefern. Elektromagnetische Wellen stellen dabei eine einfache Lösung der Maxwell Gleichungen im materiefreien Fall dar und werden durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld \mathbf{E} und ein magnetisches Feld \mathbf{B} beschrieben. In Anwesenheit von Materie kann die Form der Maxwell Gleichungen durch Einführen der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} und der magnetischen Feldstärke \mathbf{H} erhalten bleiben. Dabei ist

$$\mathbf{D} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{E} \quad , \quad (3.1)$$

mit der komplexen dielektrischen Konstante $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Dabei beschreibt $\hat{\epsilon}$ die gemittelten mikroskopischen elektrischen Felder innerhalb des Mediums und kann daher Aussagen über das Material liefern. Innerhalb dieser Abhandlung verzichten wir auf die Behandlung magnetischer Materialien und setzen deshalb die magnetische Permeabilität $\mu_r = 1$. Weitere wichtige optische Konstanten sind die über das Ohmsche Gesetz definierte komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$

$$\mathbf{J} = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad , \quad (3.2)$$

die die elektrische Stromdichte \mathbf{J} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} in Verbindung setzt und der komplexe Brechungsindex $\hat{N} = n + ik$, der die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie beschreibt. Jede dieser komplexen Größen beschreibt die lineare Antwort der Materie auf ein elektrisches Feld bereits vollständig und sie können ineinander über analytische Beziehungen umgerechnet werden (siehe Tabelle 3.1). Je nach Fragestellung eignen sich bestimmte Größen besser als andere. Im Fall der dielektrischen Konstante $\hat{\epsilon}$ und der optischen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ ergibt sich

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma} \quad . \quad (3.3)$$

Da hier also lediglich Real- und Imaginärteil ausgetauscht werden, geben bereits beide Realteile ϵ_1 und σ_1 eine vollständige Beschreibung des Mediums ab. Deshalb und aus praktischen Gründen werde ich im Späteren meistens diese beiden Größen für die Beschreibung der optischen Eigenschaften der untersuchten Materialien hernehmen². Hierbei beschreibt ϵ_1 die Dispersion und σ_1 die Absorption des Mediums.

²Deshalb bezeichne ich im Folgenden den Realteil der optischen Leitfähigkeit σ_1 meist nur als

	Dielektrische Konstante $\hat{\epsilon}$	Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$	Brechungsindex \hat{N}
$\hat{\epsilon}$	$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$	$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega}$ $\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma_1}{\omega}$	$\epsilon_1 = n^2 - k^2$ $\epsilon_2 = 2nk$
$\hat{\sigma}$	$\sigma_1 = \frac{\omega\epsilon_2}{4\pi}$ $\sigma_2 = (1 - \epsilon_1)\frac{\omega}{4\pi}$	$\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$	$\sigma_1 = \frac{nk\omega}{2\pi}$ $\sigma_2 = (1 - n^2 + k^2)\frac{\omega}{4\pi}$
\hat{N}	$n = [\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{\epsilon_1}{2}]^{\frac{1}{2}}$ $k = [\frac{1}{2}(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{\epsilon_1}{2}]^{\frac{1}{2}}$	$n = \{\frac{1}{2}[(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega})^2 + (\frac{4\pi\sigma_1}{\omega})^2]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} - \frac{2\pi\sigma_2}{\omega}\}^{\frac{1}{2}}$ $k = \{\frac{1}{2}[(1 - \frac{4\pi\sigma_2}{\omega})^2 + (\frac{4\pi\sigma_1}{\omega})^2]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} + \frac{2\pi\sigma_2}{\omega}\}^{\frac{1}{2}}$	$\hat{N} = n + ik$

Tabelle 3.1: Analytische Beziehungen zwischen den optischen Konstanten $\hat{\epsilon}$, $\hat{\sigma}$ und \hat{N} . Dabei wurde $\mu_r = 1$ gesetzt.

Eine weitere wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die Reflexion R . Sie gibt den Quotienten aus reflektierter zu einfallender Intensität elektromagnetischer Strahlung, die auf eine Grenzfläche trifft, an und ist die direkt gemessene Größe in allen unseren optischen Experimenten. Bei senkrechtem Einfall und mit Vakuum als Grenzmedium ist sie gegeben durch

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad , \quad (3.4)$$

wobei n der Realteil und k der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $\hat{N} = n + ik$ des reflektierenden Mediums ist. Zusammen mit der Phasenverschiebung $\Phi_r = \arctan(\frac{-2k}{1 - n^2 - k^2})$ stellt sie eine weitere lineare Antwortfunktion dar, nämlich die komplexe Reflexion $\ln \hat{r} = \ln |\hat{r}| + i\Phi_r$ mit $R = |\hat{r}|^2$. Nun gelten für lineare Antwortfunktionen unter Annahme von Kausalität und Lokalität generell die sogenannten Kramers-Kronig Relationen. Diese Relationen verbinden Real- und Imaginärteil einer linearen Antwortfunktion $\hat{G}(\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega)$ über die Hilbert-Transformation

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \quad (3.5)$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad , \quad (3.6)$$

optische Leitfähigkeit und den Realteil der dielektrischen Konstante ϵ_1 meist nur als dielektrische Konstante.

wobei \mathcal{P} dem Cauchy'schen Hauptwert entspricht. Angewandt auf die Reflexion $R(\omega)$ ergibt sich

$$\Phi_r(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad . \quad (3.7)$$

Man erkennt, dass bei Kenntnis von $R(\omega)$ über einen ausreichend großen Frequenzbereich Φ_r automatisch über die Kramers-Kronig Relationen bestimmt ist. Dies hat zur Folge, dass aus experimenteller Sicht eine Messung der Reflexion R über einen hinreichend breiten Spektralbereich ausreicht um die komplexe Reflexion \hat{r} zu bestimmen. Daraus lassen sich wiederum auf analytischem Wege z.B. $\sigma_1(\omega)$ und $\epsilon_1(\omega)$ bestimmen.

Aus praktischer Sicht ist es natürlich unmöglich bis zu unendlich hohen Energien zu messen. Auch die Messung zu niedrigen Frequenzen nahe der 0 erweist sich als problematisch. Deshalb ist es notwendig, den gemessenen Spektralbereich mit Extrapolationen zu erweitern, um eine Anwendung der Kramers-Kronig Relationen zu ermöglichen. Dabei ist eine Niedrigenergie- und eine Hochenergie-Extrapolation nötig. Da es sich bei den in dieser Arbeit behandelten Proben ausschließlich um Halbmetalle handelt, kann die Standardprozedur für Metalle verwendet werden. Dafür wird in der Regel die Reflexion von 0 bis zur niedrigsten gemessenen Frequenz mit der sogenannten Hagen-Rubens Relation

$$R(\omega) = 1 - 2\sqrt{\frac{2\omega}{\pi\sigma_{dc}}} \quad , \quad (3.8)$$

erweitert, wobei $\sigma_{dc} = \sigma_1(0)$ die Gleichstromleitfähigkeit des gemessenen Materials ist. Allerdings ist die Hagen-Rubens Relation nur für Frequenzen ω gültig, die deutlich kleiner als die Streurrate Γ der Ladungsträger sind, d.h. $\omega \ll \Gamma$. Da in unseren Messungen experimentbedingt (siehe Kapitel 3.2.3) die niedrigste gemessene Frequenz im Bereich der Streurrate der gemessenen Materialien liegt, müssen wir auf eine andere Möglichkeit zurückgreifen. Dafür wird die gemessene Reflexion auf Basis des Drude-Lorentz Modells angepasst und der Teil niedriger Frequenzen dieser Anpassung als Niedrigenergie-Extrapolation verwendet [68]. Außerdem kann der Teil hoher Frequenzen der Drude-Lorentz Anpassung der Reflexion als Hochenergie-Extrapolation genutzt werden. Er dient dabei als Brücke zwischen dem Bereich höchster gemessener Frequenzen und dem sogenannten XRO Bereich. Dieser befindet sich im Energiebereich atomarer Anregungen und kann mittels der Software XRO von C. Porter [69] berechnet werden.

Das sogenannte Drude-Lorentz Modell ist ein Modell zur Beschreibung optischer

Konstanten. Es besteht aus zwei Teilen, dem Drude Modell, das sich mit der Behandlung freier Ladungsträger beschäftigt, und dem Lorentz Modell, das auf gebundene Ladungsträger anzuwenden ist. Das Drude Modell beschreibt also die metallische Antwort des Systems, wobei das Lorentz Modell sowohl zur Beschreibung von Phononen als auch von elektronischen Bandübergängen verwendet werden kann.

Das Drude Modell basiert auf einem Relaxationszeit-Ansatz, nach dem das System innerhalb einer charakteristischen mittleren Relaxationszeit τ ins Gleichgewicht zurückkehrt. Dabei werden die Ladungsträger wie Teilchen eines klassischen Gases behandelt, die nur durch Kollisionen wechselwirken. Die Sommerfeld Erweiterung dieses Modells berücksichtigt dabei noch die Bandstruktur des Materials in Form von einer effektiven Masse m^* . Diese Betrachtungen führen nun zu den frequenzabhängigen optischen Konstanten

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\omega_{p,D}^2}{4\pi\Gamma_D} \frac{1}{1 + \omega^2/\Gamma_D^2} \quad , \quad (3.9)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,D}^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} \quad , \quad (3.10)$$

mit den Parametern Plasmafrequenz $\omega_{p,D}$ und Streurrate Γ_D des Drude Beitrags. Die Plasmafrequenz ist gegeben durch

$$\omega_{p,D} = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} \quad , \quad (3.11)$$

mit N der Ladungsträgerdichte, e der Elementarladung und der oben genannten effektiven Masse m^* . Die Plasmafrequenz ist ein Maß für das spektrale Gewicht SW , denn beide Größen sind über die sogenannte Summenregel verbunden

$$SW = \int_0^\infty \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\omega_{p,D}^2}{8} \quad . \quad (3.12)$$

Die Streurrate Γ_D ist invers zur oben genannten Relaxationszeit $\tau = \Gamma_D^{-1}$ und gibt die Breite des Drude Anteils der optischen Leitfähigkeit σ_1 an. Sie ist auch die Größe, die den oben beschriebenen Gültigkeitsbereichs der Hagen-Rubens Relation bestimmt. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} des Drude Modells ist gegeben durch

$$\sigma_{dc} = \frac{\omega_{p,D}^2}{4\pi\Gamma_D} \quad . \quad (3.13)$$

Die Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{p,D}$ kann aus dem Nulldurchgang der dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$, sprich der Bedingung $\epsilon_1(\omega_{p,D}) \stackrel{!}{=} 0$, oder der Position

des entsprechenden Plasmon Beitrags in der Verlustfunktion $\Lambda = -\text{Im}(1/\hat{\epsilon})$ bestimmt werden [67, 70]. In der Präsenz von weiteren interband-Beiträgen wird der Drude Beitrag allerdings abgeschirmt. Diese Abschirmung wird durch den Hochfrequenzwert der dielektrischen Konstante ϵ_∞ beschrieben (der dann anstelle der 1 in Gleichung 3.10 tritt) und der Nulldurchgang von ϵ_1 gibt nun die abgeschirmte Plasmafrequenz $\omega_{\text{p,D}}^{\text{scr}}$ an und sie steht mit $\omega_{\text{p,D}}$ in folgender Verbindung:

$$\omega_{\text{p,D}}^{\text{scr}} = \frac{\omega_{\text{p,D}}}{\sqrt{\epsilon_\infty}} \quad . \quad (3.14)$$

ϵ_∞ ist dabei durch die Clausius-Mosotti Beziehung gegeben:

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \sum_i \frac{1}{3} N_i \alpha_i} \quad , \quad (3.15)$$

mit α_i der Polarisierbarkeit des ionischen Kerns i und N_i der Dichte der i -ten atomaren Spezies. ϵ_∞ berücksichtigt also Beiträge zur dielektrischen Funktion bei Energien, die viel höher als die durch typische optische Experimente Zugänglichen sind, und z.B. den Beiträgen im oben genannten XRO Bereich entsprechen.

Das Lorentz Modell kann nun als eine Erweiterung des Drude Modells um eine Rückstellkraft gesehen werden. Es beschreibt also gebundene Ladungsträger. Dies führt zu einer von 0 verschiedenen Resonanzfrequenz ω_0 was zu einem gedämpften harmonischen Oszillator führt³. Es ist daher zur Beschreibung von Phononen geeignet, für die in der Regel die harmonische Näherung betrachtet wird, als auch für elektronische interband-Übergänge, wenn die Bandstruktur in der Nähe von Bandextrema harmonisch genähert wird. Es ergeben sich wieder folgende frequenzabhängigen optischen Konstanten im Lorentz Modell

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\Omega^2}{4\pi} \frac{\omega^2 \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad , \quad (3.16)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\Omega^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad , \quad (3.17)$$

mit den Parametern Oszillatorstärke Ω , Streurrate Γ und Resonanzfrequenz ω_0 der Anregung. Die Oszillatorstärke gibt über die Summenregel ähnlich wie die Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{\text{p,D}}$ ein Maß für das spektrale Gewicht SW , die Streurrate die Breite der Anregung in der optischen Leitfähigkeit σ_1 und die Resonanzfrequenz ω_0 die Energie der Anregung an. Eine weitere wichtige Anmerkung ist,

³Das Drude Modell ergibt sich aus dem Spezialfall $\omega_0 = 0$.

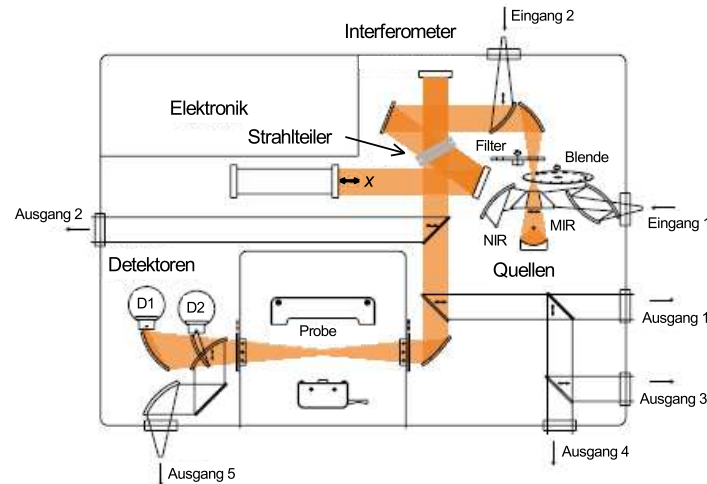


Abbildung 3.1: Strahlengang des Bruker Vertex 80v Fouriertransformations-Spektrometer.

dass das Drude-Lorentz Modell intrinsisch Kramers-Kronig kompatibel ist, d.h. die Kramers-Kronig Relationen erfüllt.

3.2 Optische Spektroskopie

Die optische Spektroskopie umfasst in der Regel spektroskopische Methoden im Energiebereich des infraroten und sichtbaren Lichts. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Reflexionsmessungen im optischen Bereich durchgeführt, sowie auch die Raman Spektroskopie verwendet. Außerdem wurde für alle Messungen ein Infrarot- bzw. optisches Mikroskop benutzt.

3.2.1 Fouriertransformations-Spektroskopie

In der Fouriertransformations-Spektroskopie nutzt man, wie bereits der Name suggeriert, die Eigenschaften der mathematischen Fouriertransformation aus, um ein frequenzabhängiges Spektrum zu erhalten. Es wird dabei kein dispersives Element, wie z.B. ein optisches Gitter, benötigt. Das hat den Vorteil, dass durch Benutzung Kreisrunder Blenden der Lichtdurchsatz deutlich erhöht werden kann. Außerdem sind dadurch Momentanaufnahmen eines kompletten Spektrums möglich und es müssen nicht alle Wellenlängen separat gemessen werden. Schließlich ist eine *in situ* Kalibration mittels eines HeNe-Lasers möglich.

Der Aufbau eines Fouriertransformations-Spektroskops ist in Abb. 3.1 im Bei-

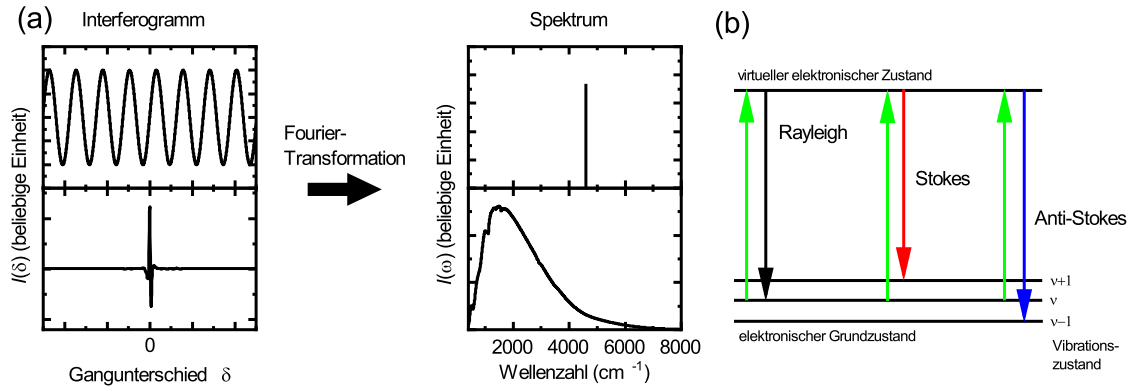


Abbildung 3.2: (a) Beispiele der Konversion des Interferogramms $I(\delta)$ in das Spektrum $I(\omega)$ über die Fouriertransformation. (b) Termschema der Raman Streuung mit den involvierten Zuständen.

spiel unseres Bruker Vertex 80v dargestellt. Die Funktionsweise ist die Folgende: Ein breitbandiger Lichtstrahl einer geeigneten Quelle wird durch ein Interferometer, z.B. ein Michelson-Interferometer, mit geeignetem Strahlteiler geschickt. Dabei wird die Länge des einen Interferometerarms konstant gehalten, während die des anderen Arms in Abhängigkeit der Spiegelposition x veränderlich ist. Anschließend werden beide Strahlen wieder zusammengeführt und interferieren. Es kommt also zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, abhängig von der Wellenlänge und des Gangunterschieds $\delta(x)$ zwischen den zwei Interferometerarmen. Der kombinierte Strahl erreicht nun die Probe und wird danach von einem geeigneten Einkanal-detektor, synchronisiert mit der Spiegelposition x des Interferometers, aufgenommen. Aufgrund der Eigenschaften des Michelson-Interferometers und der Fouriertransformation, die im Allgemeinen Zeit- und Energieraum verbindet, kann nun durch Fouriertransformation des detektierten Interferogramms $I(\delta)$ das frequenzabhängige Spektrum $I(\omega)$ berechnet werden [71]

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cdot \cos(2\pi\delta\nu) d\nu \quad . \quad (3.18)$$

Beispiele für verschiedene Spektren die sich aus den entsprechenden Interferogrammen ergeben sind in Abb. 3.2(a) gezeigt. Die Auflösung ist dabei durch den maximalen Fahrweg des beweglichen Spiegels auf maximal 0.2 cm^{-1} für das Vertex 80v limitiert [72]. In der genauen Berechnung der Spektren werden noch eine Apodisationsfunktion, die Frequenzkalibration, ein sogenanntes *zerofilling* und eine Phasenkorrektur berücksichtigt, auf welche ich hier jedoch nicht näher eingehen werde.

Um den für unsere Ausrüstung maximalen Wellenzahlbereich von $100\text{-}24000\text{ cm}^{-1}$ messen zu können, müssen für unterschiedliche Frequenzbereiche geeignete Quellen, Strahlteiler, Detektoren und Vakuumfenster benutzt werden:

Lichtquellen: Für den Fern- (FIR: $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) und Mittelinfrarot (MIR: $570\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$) Bereich wurde eine Globar Quelle verwendet. Für den Nahinfrarot (NIR: $3000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$) und sichtbaren (VIS $10000\text{-}24000\text{ cm}^{-1}$) Bereich wurde eine externe 100 W Wolframlampe verwendet.

Strahlteiler: Für FIR wurde ein Mylar $6\mu\text{m}$, für MIR ein Kalium-Bromid und für NIR und VIS wurde ein breitband-Quarz Strahlteiler verwendet.

Detektoren: Für FIR wurde ein Silizium-Bolometer (gekühlt auf flüssig Helium Temperatur), für MIR ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT⁴) Detektor, für NIR ein Indium-Antimonid Detektor (jeweils gekühlt auf flüssig Stickstoff Temperatur) und für den sichtbaren Bereich eine Raumtemperatur Silizium-Diode verwendet.

Vakuumfenster: Für FIR wurde Polypropylen, für MIR Kalium-Bromid und für NIR und den sichtbaren Bereich wurde Calcium-Fluorid als Fenstermaterial benutzt.

3.2.2 Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie nutzt die inelastische Streuung von optischen Photonen an elektronischen Zuständen, um primär Phononeneigenschaften zu untersuchen. Dabei regen die vom Material absorbierten Photonen Elektronen in der Regel in virtuelle Zustände an [siehe Abb 3.2(b)]. Diese Zustände zerfallen sofort wieder in den Ausgangszustand (elastische Rayleigh-Streuung) oder aber in Zustände höherer oder niedrigerer Energie, unter Absorption (Stokes Prozess) oder Emission (Anti-Stokes Prozess) eines optischen Phonons aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung. Die nach dem Streuvorgang detektierten Photonen leicht unterschiedlicher Energie enthalten Informationen über die am Streuprozess beteiligten Phononen, wie Resonanzfrequenz ω_0 , Linienbreite Γ und gestreute Intensität. Da im Raman Prozess die elektrische Polarisierbarkeit sondiert wird, gelten in der Regel andere Auswahlregeln für Phononenübergänge als in der Infrarotspektroskopie. Da bei dem Prozess virtuelle Zustände beteiligt sind, ist die Streurate in der Regel sehr gering, weshalb zur Anregung intensive Quellen wie Laser verwendet werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Intensität des anregenden Lasers nicht zu hoch ist, um Beschädigungen der Probe bzw. Temperatureffekte ausschließen zu können. Deshalb wurden für alle freistehenden Messungen dieser Arbeit die Laser Leistung auf 2 mW

⁴Aus dem Englischen *mercury cadmium telluride*.

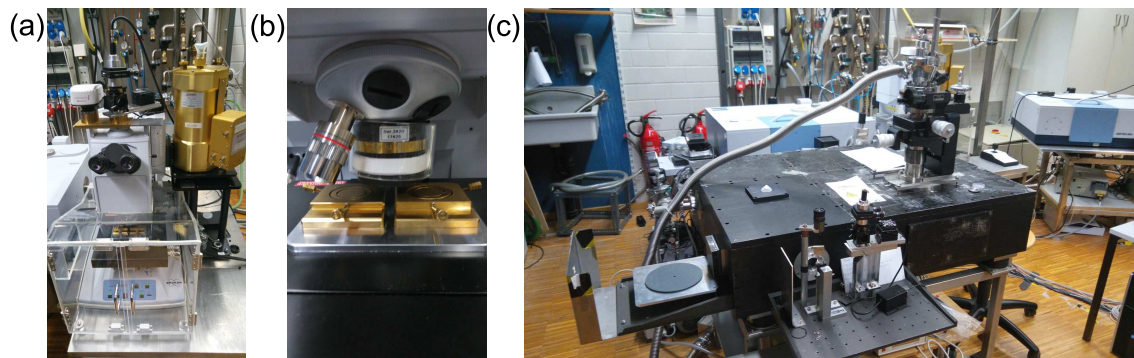


Abbildung 3.3: (a) Bruker Hyperion 1000 Infrarotmikroskop gekoppelt an ein Bruker Vertex 80v. (b) Kippbühnen zum Ausrichten der freistehenden Proben für Reflexionsmessungen. (c) Selbstgebautes Infrarotmikroskop mit Kryostat für simultan druck- und temperaturabhängige Messungen.

gesetzt und das Signal für 30×1 min integriert. Für ZrSiTe traten dabei aber genau solche Probleme auf, wie ich in Kapitel 4.1 näher erläutern werde. Deshalb wurde dort nur für kurze 2×1 min bei 5 mW gesetzter Laser Leistung gemessen. Das versicherte ein angemessenes Signal-zu-Rausch Verhältnis, bei gleichzeitig kleinen laserinduzierten Änderungen des Spektrums. In der geschlossenen Druckzelle traten diese Effekte jedoch nicht auf, weshalb für die Hochdruckmessungen an ZrSiTe 30×1 min bei 5 mW Laser Leistung integriert wurde.

3.2.3 Infrarot- und optische Mikrospektroskopie

Da für alle Messungen nur sehr kleine Proben zur Verfügung standen bzw. in einer Diamantstempeldruckzelle oder einem Kryostaten gemessen wurde, wurden beide vorher beschriebenen Methoden in Verbindung mit einem Mikroskop eingesetzt.

Für die Raman Messungen wurde ein kommerzielles Thermo Scientific DXR Raman Mikroskop verwendet. Dabei handelt es sich um ein optisches Mikroskop in Verbindung mit einem CCD Spektrografen. Die Proben wurden mit einem 532nm Laser angeregt und das gestreute Licht in Rückstreugeometrie detektiert. Das verwendete optische Gitter besitzt 1800 Linien/mm und mit einer Lochblende von $25\mu\text{m}$ wurde eine Auflösung von 2 cm^{-1} erreicht. Die Vergrößerung des Objektives mit Arbeitsabstand 20 cm betrug 20x, was in einer Messstelle mit $1.3\mu\text{m}$ Durchmesser resultierte.

Für die FTIR-Messungen wurde ein Bruker Vertex 80v FTIR Spektrometer gekoppelt an ein Bruker Hyperion 1000 Infrarotmikroskop verwendet [siehe Abb. 3.3(a)].

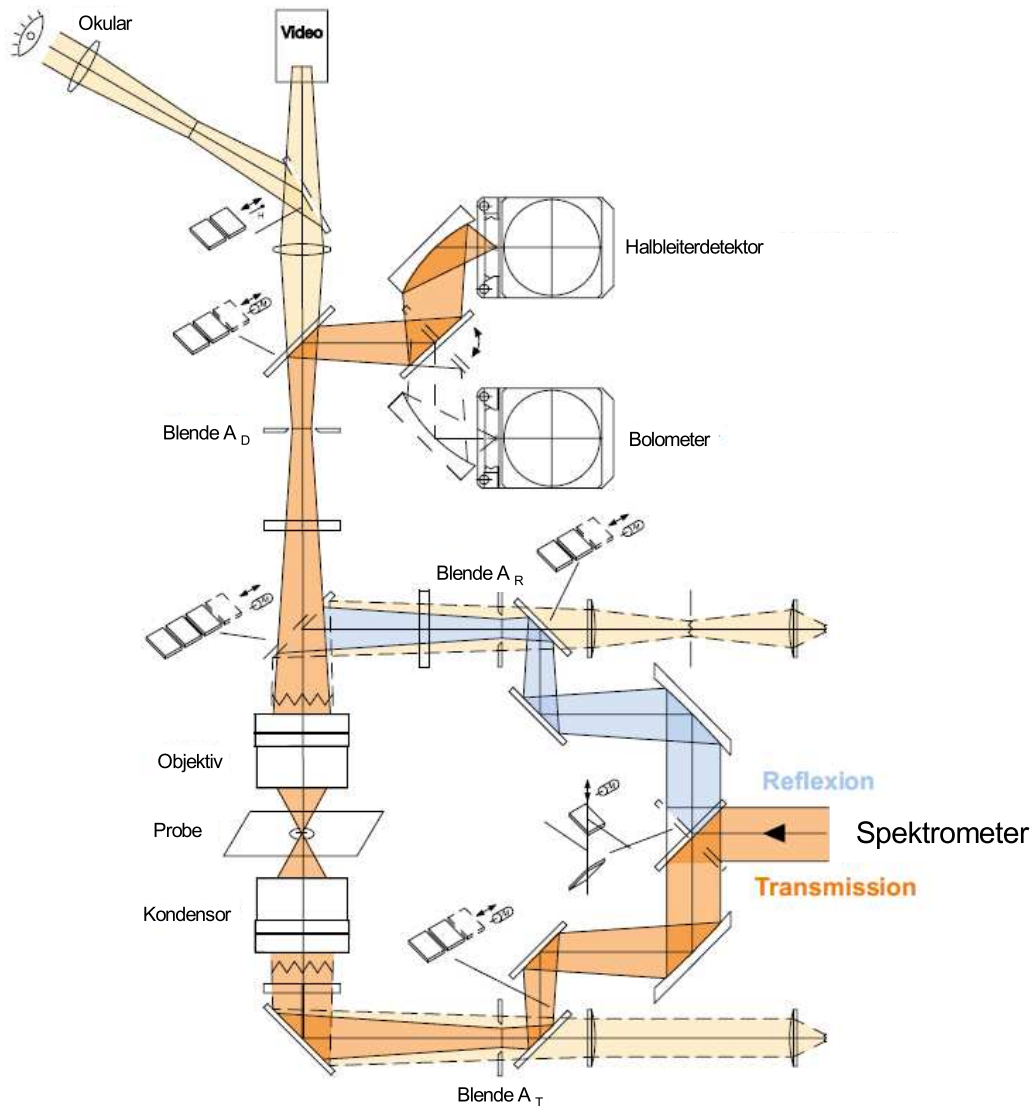


Abbildung 3.4: Strahlengang des Bruker Hyperion 1000 Infrarotmikroskops.

Das Mikroskop ist komplett in Reflexionsoptik mit hauptsächlich Aluminiumspiegeln aufgebaut, da es für den gesamten Spektralbereich von $100\text{-}24000\text{ cm}^{-1}$ benutzt wird. Es kann in Reflexions- oder Transmissionsmodus betrieben werden und sein Aufbau ist in Abb. 3.4 dargestellt. Außerdem besitzt es einen optischen Pfad mit Okular, der für die Betrachtung der Probe mit dem Auge oder einer Kamera benutzt werden kann.

Da für diese Arbeit nur Reflexionsmessungen gemacht wurden, werde ich nur kurz auf den Reflexionspfad eingehen: Das Licht gelangt vom evakuierten Spektrometer durch ein geeignetes Vakuumfenster ins Mikroskop. Dort wird es zuerst auf eine Schneidblende A_R fokussiert und dann teilweise über einen Halbspiegel zum

Objektiv geleitet, wo es auf die Probe fokussiert wird. Bei dem Objektiv handelt es sich um ein Schwarzschild-Objektiv mit Vergrößerung 15x und einer numerischen Apertur von 0.4, was einem Arbeitsabstand von 24 mm entspricht [73]. Das von der Probe reflektierte Licht wird nun vom Objektiv invertiert und gelangt durch die offene Seite des Halbspiegels, wo es auf die Austrittslochblende A_D fokussiert wird. Durch die Austrittsblende findet die Auswahl des Messbereichs statt, welcher von 20 bis 250 μm variiert werden kann. Von dort kann das Licht entweder in den optischen Pfad zur Inspektion oder zu den Detektoren geschickt werden. Der gesamte Mikroskopaufbau wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um atmosphärische Einflüsse zu minimieren.

Da für die Reflexionsmessungen ein senkrechter Strahleinfall entscheidend ist, ist es möglich freistehende Proben mithilfe einer zweiachsigen Kippbühne zum Strahl auszurichten [siehe Abb. 3.3(b)]. Selbiges kann simultan mit einer Referenzprobe gemacht werden, in diesem Fall einem Aluminiumspiegel. Aus der reflektierten Strahlung von der Probe $I_P(\omega)$ und der reflektierten Strahlung von der Referenz $I_R(\omega)$ kann nun die Reflexion $R(\omega) = I_P(\omega)/I_R(\omega)$ bestimmt werden.

3.3 Extreme Bedingungen

Die Beobachtungen aus dieser Arbeit sind hauptsächlich unter extremen Bedingungen aufgenommen worden. Hier gehe ich kurz auf die Erzeugung hoher Drücke in unserem Labor und die damit verbundenen technischen Details ein. Außerdem stelle ich kurz das für die Kombination von hohen Drücken und niedrigen Temperaturen benutzte, modifizierte Infrarotmikroskop unserer Arbeitsgruppe vor. Mit diesem ist es möglich, ein (p, T) Diagramm simultan durchzumessen.

3.3.1 Hohe Drücke

Die Erzeugung hoher Drücke findet in sogenannten Diamantstempeldruckzellen (DAC⁵) statt. Dafür werden ein fast rund geschliffener Zylinderdiamant und ein äquivalenter Stempeldiamant über einen Mechanismus an den Kaletten zusammengedrückt [74], wie in Abb. 3.5(a) illustriert ist. Typ IIa Diamant ist dabei das beste Material, da es nicht nur das härteste bekannte Material ist, sondern auch eine große Bandlücke von 5.5 eV besitzt und es somit optimal transparent für optische Experimente ist. Lediglich im Bereich 1800-2700 cm^{-1} gibt es eine starke Absorption aufgrund von

⁵Aus dem Englischen *diamond anvil cell*.

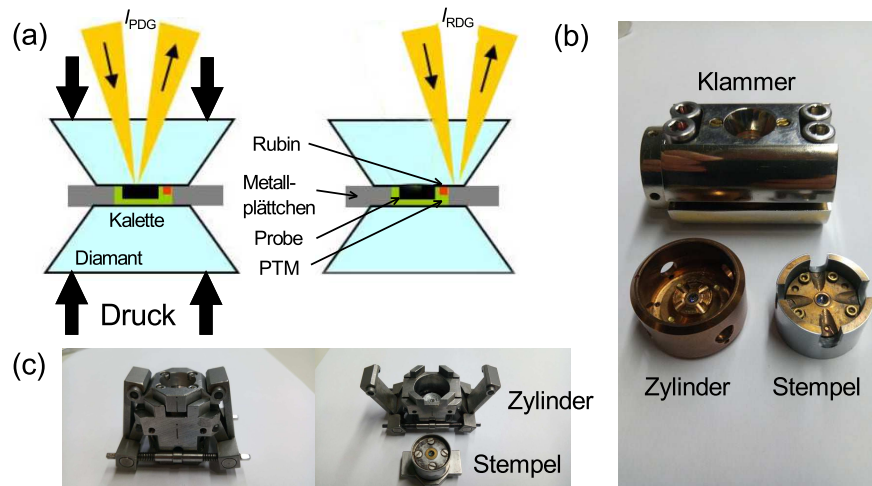


Abbildung 3.5: (a) Schema der Funktionsweise einer DAC, mit Probe, Rubinkügelchen und PTM im Metallplättchen zwischen den Kaletten. Links ist die Messung an der Probe-Diamant-Grenzfläche und rechts an der Referenz-Diamant-Grenzfläche dargestellt. (b) CryoDAC-Mega mit Klammer zum Druck ausüben. (c) Syassen-Holzapfel-DAC geschlossen (links) und offen (rechts).

Phononenübergängen höherer Ordnungen [siehe Abb. 3.6(a)], welche bis 4000 cm^{-1} immer noch schwach ausgeprägt ist [75]. Zwischen den Kaletten befindet sich ein Metallplättchen in das ein Loch gebohrt wurde, welches als Probenkammer dient.

Die in dieser Arbeit verwendeten DACs sind zum einen kommerzielle Diacell[®] CryoDAC-Mega von Almax-easyLab [siehe Abb. 3.5(b)] [76] und eine Syassen-Holzapfel-DAC [siehe Abb. 3.5(c)] [77]. Die Syassen DAC hat einen Kalettendurchmesser von $400 \mu\text{m}$ und man erreicht mit ihr über einen Hebelmechanismus einen Druck von bis zu 25 GPa . Sie wurde für die Raman Messungen benutzt und ist von ihrem Aufbau her sehr stabil. Für die FTIR Messungen wurden CryoDAC-Mega mit 800 und $900 \mu\text{m}$ Kalettendurchmesser verwendet, mit welchen Drücke von 11 bzw. 9 GPa erreicht werden können. Da die CryoDAC-Mega im Vergleich zur Syassen DAC nicht geklebt, sondern nur geklemmt ist, ist sie anfällig für Verzerrungen. Vor jeder Druckmessung muss sichergestellt werden, dass die beiden Kaletten parallel und konzentrisch zueinander ausgerichtet sind.

Zur Vorbereitung werden ausgestanzte Kupfer-Beryllium (CuBe) Plättchen mit $380 \mu\text{m}$ Dicke zwischen die Kaletten gelegt und Druck ausgeübt, um sie im mittleren Bereich auf eine Dicke von $70\text{--}80 \mu\text{m}$ zu pressen. Anschließend wird mit einer Funkenerosionsmaschine ein zentriertes Loch in den vorgepressten Bereich gebohrt, welches einen Durchmesser von $1/3$ des Kalettendurchmessers hat. Das so präzise

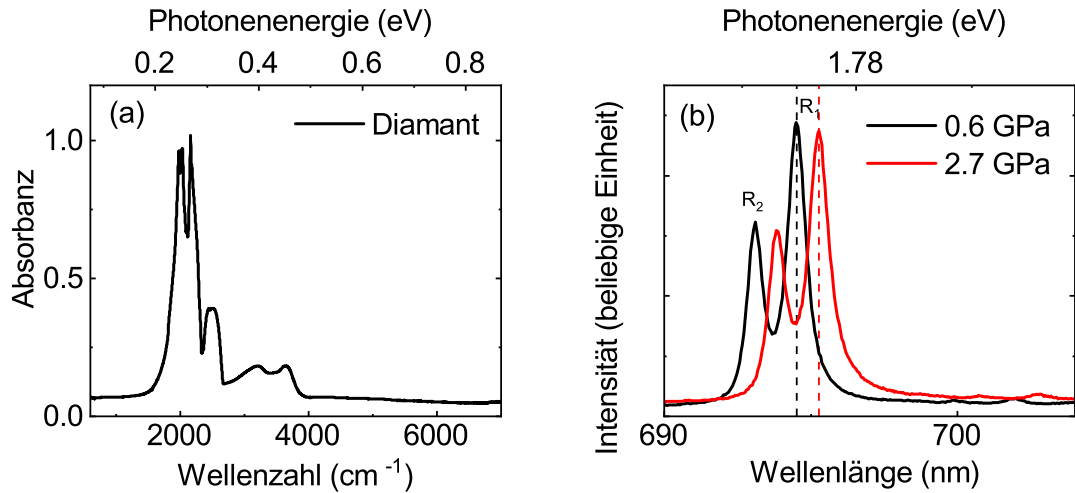


Abbildung 3.6: (a) Multi-Phononen Absorption von Diamant im mittleren Infrarotbereich. (b) Beispiele der Rubin-Lumineszenz (bei Raumtemperatur) zur *in situ* Druckbestimmung anhand der Energieposition der R1-Linie.

präparierte und anschließend gereinigte CuBe-Plättchen wird nun in den Zylinderdiamant geklebt und mit Probe, Rubinkügelchen zur *in situ* Druckmessung und dem Druckübertragungsmedium (PTM⁶) sorgfältig mit Nadelköpfen unter einem Stereomikroskop gefüllt. Die Proben werden dafür vorsichtig mit Nadel und Skalpell auf eine Größe von ca. 200x200x50 μm^3 geschnitten und gespalten. Die für die Messung notwendige glatte, stufenlose und möglichst defektfreie Fläche wird auf die Diamantfläche platziert, was die sogenannte Probe-Diamant-Grenzfläche (PDG) bildet. Daneben werden in freie Flächen zwei bis drei Rubinkügelchen mit 10-20 μm Durchmesser platziert, ohne die Probe direkt zu berühren. Anschließend wird die Probenkammer mit dem PTM gefüllt, in diesem Fall Caesium-Jodid (CsI). Dabei muss darauf geachtet werden, überschüssiges CsI wieder zu entfernen. CsI wurde als PTM gewählt, da es ein quasihydrostatisches, festes Druckmedium ist, welches notwendig ist um die vorher genannte PDG aufrecht zu erhalten.

Die gefüllte DAC wird in eine Klammer platziert, die mit vier Gewindeschrauben ausgestattet ist, über die man mit einem Drehmomentschlüssel eine Kraft ausüben kann, um den Druck schrittweise zu erhöhen. Die Klammer wird in einem Halter in das Mikroskop platziert, wobei die Ausrichtung der PDG senkrecht zum Infrarotstrahl gewährleistet ist. Da der ganze Klammerzusammenbau relativ groß ist, wird klar warum für diese Messungen ein Objektiv mit großem Arbeitsabstand benötigt wird. Außerdem muss der Öffnungswinkel der DAC groß genug sein, um nichts vom

⁶Aus dem Englischen *pressure transmitting medium*.

stark divergenten Infrarotstrahl im Mikroskop abzuschneiden.

Ebenso wie bei den freistehenden Messungen wird neben der Messung der Probe an der Diamant Grenzfläche $I_{\text{PDG}}(\omega)$ [siehe Abb. 3.5(a)links] eine Referenzmessung benötigt, um die absolute Reflexion bestimmen zu können. Dafür wird das CuBe-Plättchen am Rand des vorgepressten Bereichs an der Grenzfläche zum Diamant $I_{\text{RDG}}(\omega)$ gemessen [siehe Abb. 3.5(a)rechts]. Da CuBe als gutes Metall eine hohe Reflexion besitzt, kann es die Spiegelreferenz teilweise ersetzen. Allerdings wird dieser Wert noch mit dem absoluten Reflexionswert von CuBe an der Diamantgrenzfläche R_{CuBe} korrigiert und man erhält die Reflexion der Probe-Diamant-Grenzfläche zu

$$R_{\text{PDG}} = R_{\text{CuBe}} \frac{I_{\text{PDG}}(\omega)}{I_{\text{RDG}}(\omega)} . \quad (3.19)$$

Die PDG muss nun auch bei der weiteren Kramers-Kronig-Analyse in Form einer verallgemeinerten Gleichung 3.4, bei der das andere Medium nicht Vakuum sondern Diamant ist, berücksichtigt werden. Aufgrund der PDG entsteht nun ein zusätzlicher Term in der Phasenberechnung und Gleichung 3.7 erweitert sich zu [78, 79]:

$$\Phi_r(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' + \left[\pi - 2 \arctan \frac{\beta}{\omega} \right] , \quad (3.20)$$

wobei β die Polstelle der Reflexion auf der imaginären Achse darstellt. Der richtige Wert für β muss nun abgeschätzt werden. Dies geschieht in der Regel so, dass man die für einen Wert von β erhaltene optische Leitfähigkeit σ_1 , mit der aus der Anpassung der Reflexion R_{PDG} konvertierten optischen Leitfähigkeit vergleicht. Man wählt nun den Wert für β bei dem beide übereinstimmen. Vorher muss der oben erwähnte Bereich der Phononenabsorption im Diamant über die Anpassung der Reflexion interpoliert werden, ähnlich wie schon bei der Niedrigenergie-Extrapolation (siehe Kapitel 3.1).

Schließlich möchte ich noch kurz auf die *in situ* Druckbestimmung in der DAC über die Rubinkügelchen eingehen. Dafür wird die bekannte Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzlinie R1 von Rubin ausgenutzt [80, 81]. Ein haus-eigener Lumineszenzaufbau kann an den Videoausgang des Infrarotmikroskops gekoppelt werden. Über einen dichroischen Spiegel kann nun ein 10 mW 532 nm Laser zur Anregung der Rubine eingestrahlt werden und über das Objektiv auf ein Rubinkügelchen in der DAC fokussiert werden. Die reflektierte Lumineszenzstrahlung kann auf umgekehrten Weg den dichroischen Spiegel passieren und gelangt über eine optische Faser in einen Oriel® MS260iTM Spektrographen mit CCD-Kamera, wo sie detektiert und ausgelesen wird. Dabei wird eine Auflösung von ca. 0.05 nm erreicht,

was einer Druckauflösung von 0.15 GPa entspricht. Der Druck p berechnet sich aus der Wellenlänge $\lambda(p)$ der R1-Linie bei Temperatur T [vergleiche Abb. 3.6(b)] zu [81]:

$$p(\lambda, T) = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0(T)} \right)^B - 1 \right] \quad , \quad (3.21)$$

mit $A = 1904$, $B = 7.665$ und $\lambda_0(T)$ der Wellenlänge bei Normaldruck. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus einem thermischen Faktor für $\lambda_0(T) = 10^7/\omega_0(T)$ und

$$\omega_0(T) = \omega_{T0} - \frac{\alpha}{\exp(\beta/T) - 1} \quad , \quad (3.22)$$

wobei $\alpha = 76.6$, $\beta = 482$ und $\omega_{T0} = 14421.8$, die Wellenzahl des R1-Übergangs bei Umgebungsdruck und $T = 0$ K ist.

3.3.2 Kombination hoher Drücke und tiefer Temperaturen

Um das (p, T) Phasendiagramm eines Materials messen zu können müssen wir zusätzlich zum Druck auch die Temperatur variieren. Da, wie oben erwähnt, der gesamte Aufbau mit Druckzelle und Klammer bereits sehr groß ist, ist unter dem Hyperion Mikroskop mit seinen 24 mm Arbeitsabstand kein Platz mehr für einen Kryostaten. Deswegen wurde in unserer Arbeitsgruppe ein hauseigenes Infrarotmikroskop mit großem Arbeitsabstand entworfen [siehe Abb. 3.3(c)]. Der Strahlengang ist äquivalent zu dem des Hyperion 1000 aus Abb. 3.4, allerdings in der horizontalen Ebene. Kondensor und Objektiv des Mikroskops sind beides hauseigene Schwarzschildobjektive mit Arbeitsabstand 55 mm und Vergrößerung 14x. Zusammen mit der horizontalen Lagerung ist es nun möglich, einen Kryostaten zwischen die Objektive zu installieren, der groß genug für den DAC-Klammer-Zusammenbau ist. Das Mikroskop ist vollkommen abgeschlossen und über ein Ventil mit dem Spektrometer verbunden, d.h. es kann ebenso komplett evakuiert werden. Da wir mit dem selbstgebaute Mikroskop in der DAC derzeit nur mit dem Bolometer und dem MCT-Detektor messen können, sind wir bei den simultan druck- und temperaturabhängigen Messungen auf den FIR und MIR Bereich beschränkt ($300\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$). Da die gemessenen Proben in der Regel im Wellenzahlbereich $> 4000\text{ cm}^{-1}$ temperaturunabhängig sind, können für den NIR und VIS Bereich Hochdruckdaten bei Raumtemperatur, gemessen mit unserem Hyperion 1000 Mikroskop, als Extrapolation genutzt werden.

Der Kryo-Stat für die Erzeugung tiefer Temperaturen ist ein KONTI-Kryo-Stat Spektro-A Helium-Durchflusskryo-Stat von CryoVac, mit dem Temperaturen von 295 bis zu 5 K erreicht werden können. Im Betrieb muss der Kryo-Stat auf einen Druck von mindestens $< 10^{-5}$ mbar abgepumpt werden und flüssiges Helium von einem externen Behälter bereitgestellt werden. Die experimentelle Kammer (mit dem DAC-Klammer-Zusammenbau) wird durch einen kontinuierlichen Strom an Helium über einen Wärmetauscher gekühlt. Zwei Temperatursensoren überwachen die Temperatur und mit einem Heizelement und einem Temperaturregler, bestehend aus einem PID-Regler, kann ein Regelkreis aufgebaut werden. Über den Heliumfluss und den Regelkreis kann jede Temperatur von 5-295 K stabil eingestellt werden.

Es wurde beobachtet, dass bei einem Druck $p > 0.5$ GPa in der DAC, dieser bei Abkühlung nicht konstant bleibt, sondern ansteigt. Bleibt dieser Druckanstieg unüberwacht, kann es zu einem Diamantbruch kommen. Deshalb ist auch im selbstgebauten Infrarotmikroskop die *in situ* Rubin-Lumineszenzmessung implementiert, um den Druck bei Kühlvorgängen zu überwachen. Der Druckanstieg ist wahrscheinlich auf die Längenkontraktion der DAC-Bauteile zurückzuführen. Da für die Ausbildung der Proben-Diamant-Grenzfläche in der Regel ein Druck von ca. 1 GPa bereits bei Raumtemperatur nötig ist, ist es uns mit unserem Aufbau nicht möglich, Temperaturserien in der DAC bei Drücken nahe Umgebungsdruck aufzunehmen.

Kapitel 4

Physikalische Eigenschaften von $\text{Zr}XY$ [$X=(\text{Si}, \text{Ge})$ und $Y=(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$]

In diesem Kapitel präsentiere ich Ergebnisse zu den *nodal line* Materialien $\text{Zr}XY$ mit $X=(\text{Si}, \text{Ge})$ und $Y=(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$. Dabei gehe ich zuerst kurz auf die zugrunde liegende Kristallstruktur, den chemischen Druck und die Kristalldynamik ein. Anschließend bespreche ich die für Dirac *nodal line* Materialien ausschlaggebenden elektronischen Eigenschaften, insbesondere die elektronische Bandstruktur und die daraus resultierenden optischen Eigenschaften. Zuerst stelle ich jeweils wichtige Ergebnisse aus der Literatur vor und ergänze diese mit Ergebnissen aus dieser Arbeit zu den Auswirkungen chemischen Drucks auf die $\text{Zr}XY$ Materialien unter Umgebungsbedingungen. Anschließend präsentiere ich meine Ergebnisse zu den Auswirkungen externen Drucks auf die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von ZrSiTe . Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht [22, 23, 24].

4.1 Kristallstruktur der ZrSiS Familie, chemischer Druck und Gitterdynamik

Die erste erfolgreiche Identifikation von ZrSiS gelang bereits 1962 [82]. Dort wurde ZrSiS der sogenannten PbFCl -Struktur mit der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ zugeordnet. Alle hier behandelten $\text{Zr}XY$ Verbindungen, mit X einem der Kohlenstoffgruppenelemente Si oder Ge und Y einem der Chalkogen Elemente S, Se oder Te, kristallisieren in ebendieser Kristallstruktur [Abb. 4.1(a)] [83]. Dabei besteht die

geschichtete Kristallstruktur aus fünf Schichten quadratischer Gitter mit der Abfolge $[Y-Zr-X-Zr-Y]$, die parallel zur ab Ebene ausgerichtet sind und von quadratischen Y Gittern auf beiden Seiten abgeschlossen werden. Jedes Zr Atom ist dabei von vier X Atomen in tetraedrischer Koordination benachbart. Außerdem ist jedes Zr Atom auf der gegenüberliegenden Seite in der Regel noch von fünf Y Atomen koordiniert. Vier Atome sind dabei vom benachbarten Y Gitter und ein Atom vom übernächsten Y Gitter [vergleiche Abb. 4.1(c)]. Bei $ZrSiS$ beträgt der Abstand von Zr zum S Atom des übernächsten Gitters 2.83 \AA [82], was als Bindungsabstand aufgefasst werden kann und weshalb $ZrSiS$ als strukturell dreidimensionales Material angesehen werden kann. Dies gilt für alle untersuchten $ZrXY$ Materialien, mit Ausnahme von $ZrSiTe$. Dort beträgt der entsprechende $Zr-Te$ Abstand 3.957 \AA [84]. Dies ist zu groß für eine Bindung und die Koordinationszahl des Zr ist hier von neun auf acht herabgesetzt [82]. Deshalb wirken zwischen den Te Schichten nur van-der-Waals Kräfte, was $ZrSiTe$ zu einem leicht zu spaltenden, strukturell zweidimensionalen Schichtmaterial macht. Dabei ist anzumerken, dass bei $ZrSiTe$ der $Si-Si$ Abstand innerhalb einer Schicht 2.614 \AA beträgt, was größer als eine $Si-Si$ Einfachbindung ist, aber vergleichbar mit dem $Si-Si$ Abstand in Übergangsmetalldisiliziden [84].

Bei der isoelektronischen Substitution von Atomen in einem Kristall kann es zu einer Umordnung der Kristallstruktur kommen. Bleibt die Kristallstruktur jedoch erhalten, spricht man davon, dass die verschiedenen Verbindungen unterschiedlichen chemischen Druck besitzen [86]. Da wie soeben besprochen, alle in dieser Arbeit untersuchten $ZrXY$ Verbindungen die $PbFCl$ -Struktur aufweisen, kann man von unterschiedlichem chemischen Druck sprechen. Es wurde vorgeschlagen, dass die strukturelle Dimensionalität der $ZrXY$ Materialien durch chemischen Druck beeinflusst werden kann und über das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a überwacht werden kann [85], wobei c der Abstand zweier benachbarter Si Gitter ist und a die Gitterkonstante innerhalb der Ebene der tetragonalen Kristallstruktur ist. Das c/a Verhältnis kann als ein Maß für die Zwischenschichtbindungsstärke dienen, was im Folgenden näher erläutert wird. Wie in Abb. 4.1(b) illustriert ist, kann eine Änderung des chemischen Drucks in den untersuchten $ZrXY$ Verbindungen mittels isoelektronischer Substitution, entweder des Kohlenstoffgruppenatoms X oder des Chalkogen Elements Y , realisiert werden. Eine Vergrößerung des Atomradius des Chalkogen Elements Y erhöht die Schichtdicke entlang der c -Achse und erhöht daher das c/a Verhältnis, was gleichbedeutend mit einer Reduzierung der Zwischenschichtbindungsstärke ist. Eine Vergrößerung des Atomradius des Kohlenstoffgruppenelements X hingegen vermindert das c/a Verhältnis und ändert die Zwischen-

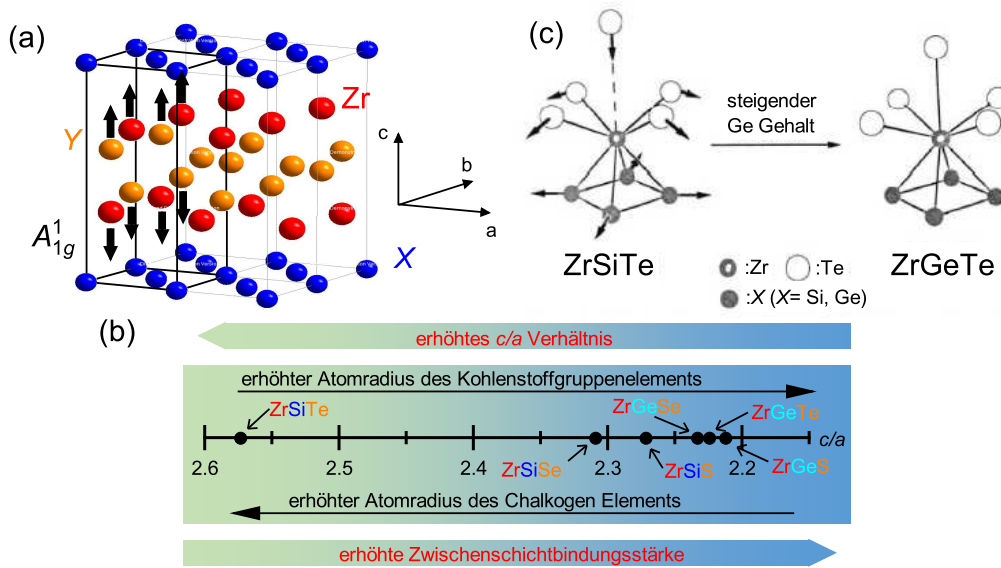


Abbildung 4.1: (a) Kristallstruktur der ZrXY Verbindungen mit quadratischen Gittern parallel zur ab Ebene. Die Pfeile illustrieren die Atomverschiebungen der *rigid layer* Phononenmode A_{1g}^1 . (b) Schema, das den Effekt chemischen Drucks auf das c/a Verhältnis in ZrSiS, ZrSiSe, ZrSiTe, ZrGeS, ZrGeSe und ZrGeTe illustriert. (Angenommen an [22]) (c) Chemischer Druck durch X Substitution veranschaulicht von Wang et al. am Übergang von ZrSiTe nach ZrGeTe. (Aus dem Englischen nach [85])

schichtbindungsstärke in die entgegengesetzte Richtung. Im Falle der X Substitution ist der Effekt des chemischen Drucks jedoch nicht ganz so direkt wie für Y, wie in Ref. [85] untersucht wurde: Der erhöhte Atomradius von X führt zu einem größeren X-X Abstand innerhalb des quadratischen X Gitters. Dies hat eine Erhöhung des Y-Y Abstands am Rande der [Y-Zr-X-Zr-Y] Schichten zur Folge, wie in Abb. 4.1(c) am Beispiel vom Übergang von ZrSiTe zu ZrGeTe aus [85] illustriert wird. Dieser erhöhte Abstand erlaubt es nun den Y Atomen der benachbarten Schichten sich den Zr Atomen zu nähern und gegebenenfalls eine Zr-Y Bindung einzugehen bzw. die Zwischenschichtbindungsstärke zu vergrößern.

Raman Spektren von freistehenden ZrSiY ($Y=S, Se, Te$) und ZrGeY ($Y=S, Se$) Kristallen, die im Rahmen dieser Arbeit bei Umgebungsbedingungen aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.2(a) gezeigt. Die Raman Spektren von ZrSiS und ZrSiTe sind konsistent mit Literaturdaten [87, 88, 89]. Von den optischen Phononenmoden am Γ -Punkt sind in ZrSiS sechs Moden ($2A_{1g}, B_{1g}, 3E_g$) Raman aktiv, wie im Detail in Referenzen [87, 88] diskutiert wird. Da wir die Raman Messungen in der Basisebenen-Konfiguration, d.h. der anregende Laser trifft auf die Probe senkrecht

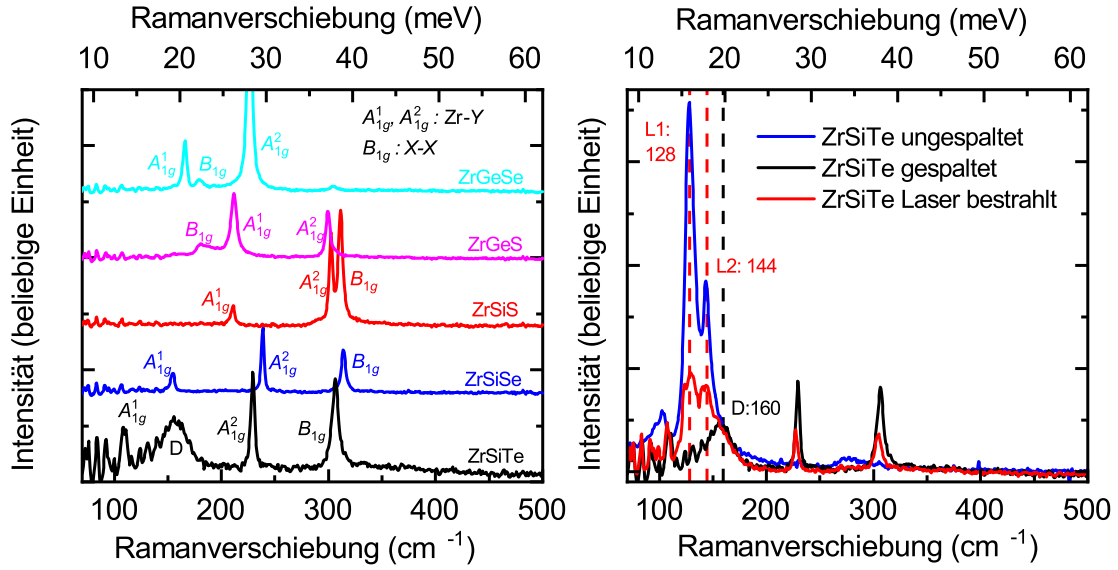


Abbildung 4.2: (a) Raman Spektren der Basisebene von ZrGeSe, ZrGeS, ZrSiS, ZrSiSe und ZrSiTe. Für ZrSiTe ist das mit D markierte Ramanband einer defekt-induzierten Mode zuzuordnen. (Aus dem Englischen nach [24]) (b) Defektmoden in ZrSiTe: Vertikale, rot gestrichelte Linien markieren die laserinduzierten Defektmoden L1 und L2 bei 128 bzw. 144 cm⁻¹ und die schwarz gestrichelte Linie markiert die unvermeidbare Defektmode D bei 160 cm⁻¹ aus Abb. 4.2(a).

zur *ab*-Ebene (entlang der *c*-Richtung), durchgeführt haben, besteht das Raman Spektrum aus drei Moden, die wir den A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} Moden zuordnen. Die Atombewegungen dieser drei Moden bestehen hauptsächlich aus Bewegungen aus der Ebene entlang der *c*-Richtung [87, 88, 90]. Dabei beschreiben die Moden A_{1g}^1 und A_{1g}^2 Bewegungen von Zr und S Atomen, wohingegen die B_{1g} Mode von Bewegungen der Si Atome herrührt. Wenn wir diese Zuordnung an den eng verwandten ZrXY Verbindungen anwenden, können die A_{1g}^1 und A_{1g}^2 Moden den entsprechenden Bewegungen von Zr und Y Atomen und die B_{1g} Mode der Bewegung der X Atome zugeordnet werden. Die Pfeile in Abb. 4.1(a) illustrieren die Atomverschiebungen der *rigid layer* Phononenmode A_{1g}^1 , bei der sich die Atomschichten gegeneinander entlang der *c*-Richtung bewegen [87]. Die gemessenen Resonanzfrequenzen der Raman Moden der verschiedenen Komponenten stimmen angemessen mit den theoretischen Frequenzen überein (siehe Tabelle 4.1) und bestätigen so diese Zuordnung.

Im Falle von ZrSiTe tritt in Abb. 4.2(a) noch eine weitere, breite Anregung D um 160 cm⁻¹ auf. Bereits Hangyo et al. [92] beobachteten ein breites Raman Band in verschiedenen Übergangsmetallditelluriden bei ca. 160 cm⁻¹ und ordneten es Defektmoden zu. Es stellte sich heraus, dass die Bestrahlung mit dem Laser in die-

	A_{1g^1} (Zr-Y)	A_{1g^2} (Zr-Y)	B_{1g} (X-X)
ZrSiS	210.6 (205) ^a	302.2 (294) ^a	311.1 (302) ^a
ZrSiSe	154.4 (144) ^a	238.6 (239) ^a	313.9 (308) ^a
ZrSiTe	109.0 (109) ^b	229.3 (230) ^b	306.4 (309) ^b
ZrGeS	211.7 (202) ^a	299.5 (290) ^a	184.3 (164) ^a
ZrGeSe	165.9 (159) ^a	226.5 (218) ^a	180.7 (169) ^a

Tabelle 4.1: Frequenzen (in cm^{-1}) der beobachteten Raman Moden der Basisebene A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} in ZrSiS, ZrSiSe, ZrSiTe, ZrGeS und ZrGeSe. Hierbei sind in den A_{1g}^1 und A_{1g}^2 Moden Bewegungen der Zr und Chalkogen Atome Y involviert, während die B_{1g} Mode eine Bewegungen der Kohlenstoffgruppenelemente X beschreibt. Berechnete Raman Frequenzen sind in den Klammern angegeben, wobei ^a aus Ref. [91] und ^b aus Ref. [24] ist.

sem Frequenzbereich zu einem Auftreten zusätzlicher Moden L1 und L2 bei 128 bzw. 144cm^{-1} führt [rote Kurve in Abb. 4.2(b)]. Ungespaltene ZrSiTe Proben [blaue Kurve in Abb. 4.2(b)] zeigten sogar sehr starke Raman Bänder bei Energiepositionen, die mit den durch den Laser induzierten Raman Bändern übereinstimmen. Deshalb war es notwendig die ZrSiTe Proben vor allen Messungen zu spalten. Wir ordnen diese starken defektbasierten und offensichtlich laserinduzierten Bänder den Te-O Moden von degradierten Oberflächen zu [93], die auch in WTe_2 beobachtet wurden [94]. Wir möchten hier anmerken, dass ähnliche defektbasierte Moden sehr wahrscheinlich zu gegensätzlichen Zuordnungen von Raman Moden in TiTe_2 geführt haben [92, 95, 96, 97].

Abschließend möchte ich noch kurz auf die Verschiedenen Symmetrien der PbFCl , oder $P4/nmm$ Raumgruppe eingehen [98]. Neben der trivialen Symmetrieoperation besitzt die Raumgruppe Nr.129 fünf zweifache Drehachsen, zwei vierfache Drehachsen, ein Inversionszentrum, zwei Rotoinversionszentren, vier Spiegelebenen und eine Gleitebene, die jeweils die Kristallstruktur von ZrXY invariant lassen. Dabei zählt die Gleitebene zu den nichtsymmorphen Symmetrieoperationen. Nichtsymmorphe Symmetrieoperationen bestehen, wie anfangs erwähnt, im Allgemeinen aus einer Rotation verbunden mit einer Translation und sie sind wichtig für die elektronische Bandstruktur von ZrXY im nächsten Abschnitt.

4.2 Elektronische Eigenschaften der ZrSiS Familie

Die elektronischen Eigenschaften werden in der Regel von der Bandstruktur nahe der Fermienergie bestimmt. Da es sich bei den untersuchten ZrXY Materialien allesamt um *nodal line* Materialien handelt, ergeben sich interessante elektronische Eigenschaften. Hier möchte ich zuerst auf die Bandstruktur im allgemeinen und dann spezieller auf die daraus resultierenden optischen Eigenschaften eingehen. In beiden Abschnitten stelle ich sowohl Ergebnisse aus der Literatur, als auch aus dieser Arbeit vor.

4.2.1 Elektronische Bandstruktur

Nachdem wie im vorherigen Abschnitt besprochen, die Kristallstruktur der ZrXY Komponenten schon im vergangenen Jahrhundert komplett beschrieben wurde, gerieten diese Materialien erst kürzlich wieder in den wissenschaftlichen Fokus. Dichtefunktionaltheorie (DFT-)Rechnungen identifizierten im Jahr 2015 ZrSiO als schwachen topologischen Isolator und Bandstrukturrechnungen mehrerer ZrXY Verbindungen inklusive der Bindungsenergie zwischen den Schichten wurden vorgestellt [101]. Im Hinblick auf topologische Dirac Physik erschienen nur ein Jahr später zeitgleich zwei Veröffentlichungen die ZrSiS als *nodal line* Material mittels ARPES¹ Messungen und zugehörigen DFT-Rechnungen identifizierten [36, 99]. Man fand mehrere lineare Bandkreuzungen nahe E_F , die eine im k-Raum diamantförmige *nodal line* bilden (siehe Abb. 4.3). Dabei beträgt die Energieskala auf der die Dispersion linear verläuft teilweise bis zu 2 eV. Das ist größer als bei allen anderen bekannten Dirac Materialien. Diese linearen Bandkreuzungen erhalten aber aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung eine Energielücke von ca. 20 meV. Allerdings besitzt ZrSiS am X und R Punkt noch weitere lineare Bandkreuzungen ober- und unterhalb der Fermienergie. Da diese durch die vorher besprochene nichtsymmorphe Kristallsymmetrie geschützt sind, werden sie nicht von der Spin-Bahn Wechselwirkung beeinflusst. Ihre Quasiteilchen entsprechen deshalb den 2D Dirac Fermionen, die für zweidimensionale quadratische Gitter mit nichtsymmorpher Symmetrie vorhergesagt wurden [38]. Die nichtsymmorphe Symmetrie hat auch noch spezielle Oberflächenzustände zur Folge [102]. Es stellt sich außerdem heraus, dass die isostrukturellen Verwandten von ZrSiS sehr ähnliche Bandstrukturen besitzen und dass der Energieunterschied der nichtsymmorphen Bandkreuzungen am X Punkt abhängig vom c/a Verhältnis,

¹Abkürzung für winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie, aus dem Englischen *angle-resolved photoemission spectroscopy*.

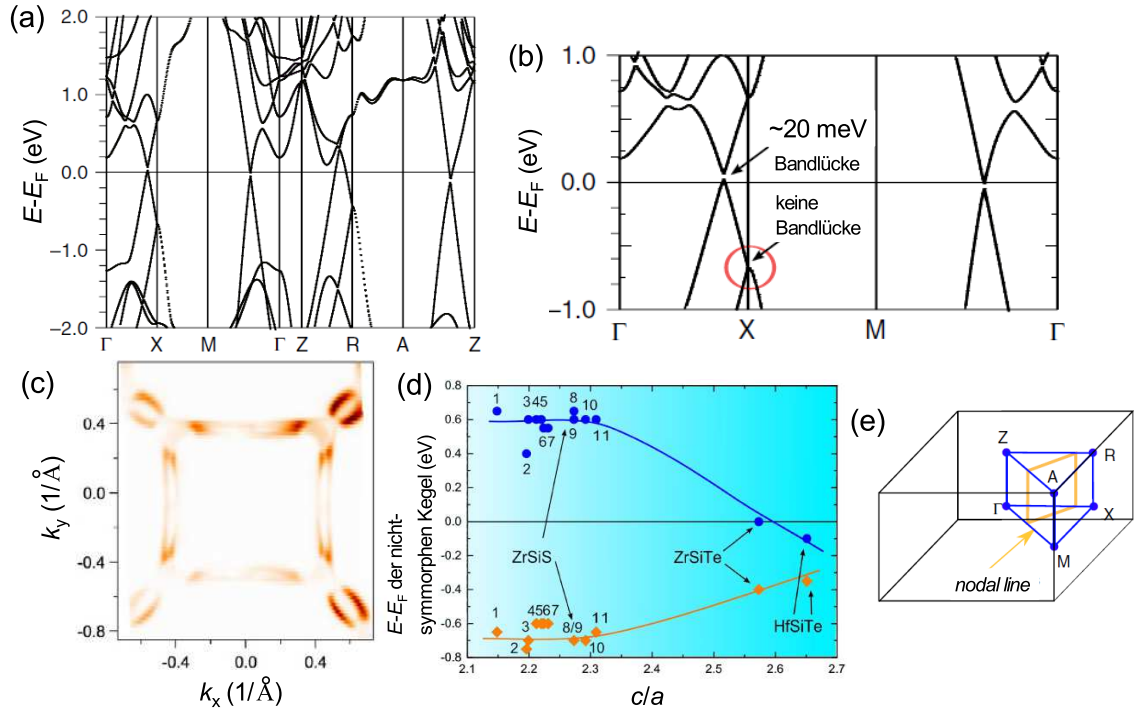


Abbildung 4.3: Literatur zur Bandstruktur von ZrSiS: (a) Bandstruktur von ZrSiS mit Spin-Bahn Wechselwirkung entlang Linien hoher Symmetrie der tetragonalen Brillouin Zone. (Aus dem Englischen nach [36]) (b) Vergrößerte Bandstruktur von ZrSiS mit Bandlücke der *nodal line* aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung und die durch nichtsymmorphe Symmetrie geschützte Bandkreuzung (roter Kreis). (Aus dem Englischen nach [36]) (c) Mit ARPES gemessene Fermifläche von ZrSiS. (Aus dem Englischen nach [99]) (d) Graph der zeigt wie sich die Energieposition der Dirac Kegel am X Punkt mit dem c/a Verhältnis innerhalb der ZrSiS Familie ändert. (Aus dem Englischen nach [100]) (e) Punkte hoher Symmetrie in der tetragonalen Brillouin Zone. Die Position der *nodal line* ist durch eine orange Linie markiert. (Aus dem Englischen nach [36])

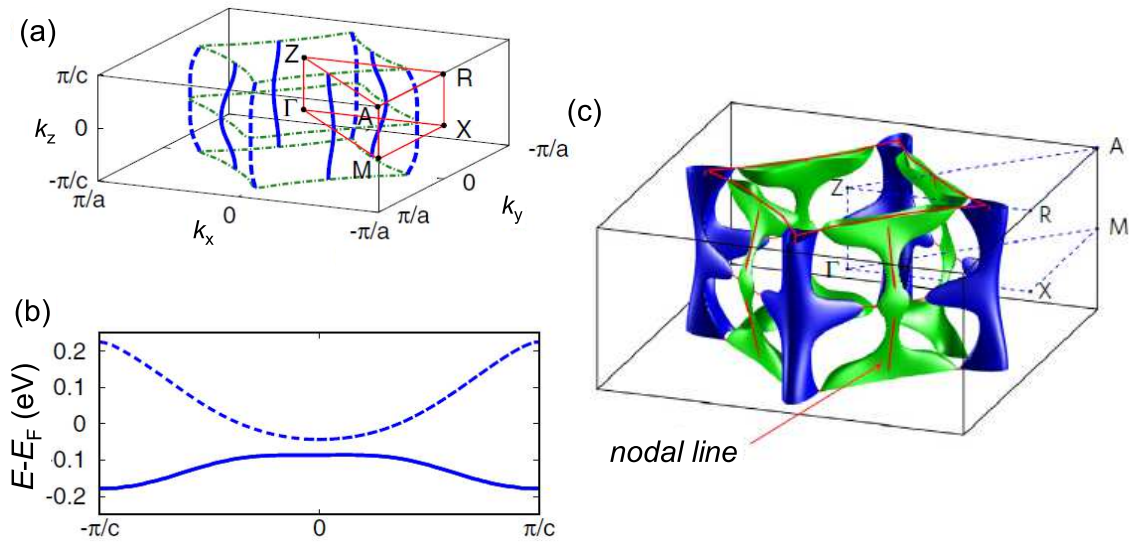


Abbildung 4.4: Literatur zur *nodal line* und Fermifläche von ZrSiS: (a) Netzwerkstruktur der *nodal lines* in der ersten Brillouin Zone von ZrSiS. (Aus dem Englischen nach [103]) (b) Energiedispersion der *nodal lines* entlang k_z . Die gestrichelten und durchgezogenen Linien entsprechen denen in (a) (Aus dem Englischen nach [103]) (c) Dreidimensionale Fermifläche von ZrSiS mit *electron pockets* (grün) und *hole pockets* (blau). Die rote Linie gibt die Position der *nodal line* an. (Aus dem Englischen nach [104])

spricht von der Zwischenschichtbindungsstärke ist [siehe Abb. 4.3(d)] [100]. Dabei ist zu beachten, dass dieser Energieunterschied für alle untersuchten Verbindungen vergleichbar ist, außer für ZrSiTe und HfSiTe ist er deutlich kleiner. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Bindungsenergie zwischen den Schichten für ZrSiTe stark reduziert ist und es wie in Kapitel 4.1 besprochen wurde, als strukturell zweidimensional angesehen werden muss.

Weitere DFT-Rechnungen zeigen, dass die *nodal line* in ZrSiS nicht flach ist [103]. Die Kreuzungspunkte der *nodal line* liegen nicht flach im k -Raum, sondern formen eine Art dreidimensionalen Käfig wie in Abb. 4.4(a) dargestellt ist. Es gibt drei diamantförmige Linien die parallel zur ab Ebene in der Mitte und an den Rändern der Brillouin Zone verlaufen, sowie Linien die die diamantförmigen entlang der k_z Richtung verbinden. Außerdem ist die *nodal line* energetisch nicht flach. D.h. während die Kreuzungspunkte auf den diamantförmigen Linien alle bei derselben Energie liegen, zeigt sich entlang der k_z Richtung eine Dispersion [siehe Abb. 4.4(b)]. Neuere DFT-Rechnungen für ZrSiSe deuten sogar an, dass selbst die Kreuzungspunkte auf der diamantförmigen Linie eine Dispersion zeigen [105]. Die besondere Energie-

und k -Raum Struktur der *nodal line* führt zu einer Fermifläche mit *hole pockets* an den Scheiteln des Diamanten und *electron pockets* parallel zu den oberen Sprossen des Diamanten, die an ein Blütenblatt bzw. einen Hundeknochen erinnern [siehe Abb. 4.4(c)] [104]. Wichtig hervorzuheben ist noch, dass die Fermifläche komplett aus Anteilen der *nodal line* besteht, da keine trivialen Bänder in der Nähe von E_F sind, was auch durch ARPES Messungen bestätigt wurde [36, 99, 106].

Aufgrund der linearen Bandstruktur und der Form der Fermifläche von ZrSiS ergeben sich eine Vielzahl interessanter Eigenschaften. Hoher und anisotroper Magnetowiderstand wurde gefunden [107, 108, 109] und er wurde interpretiert als Hinweis für die Koexistenz von 2D und 3D Dirac Elektronen [110], was auch thermoelektrische Messungen nahelegen [111]. Weitere Kombinationen von Transport und ARPES Messungen bestätigen die Dirac Physik in ZrSiS [112, 113] und die extrem hohe Mobilität seiner Ladungsträger [113, 114]. In einer aktuellen Veröffentlichung werden einige der Quantenoszillationsmessungen zu ZrSiS im Hinblick auf dessen Fermifläche analysiert [115]. Außerdem wurden für ZrSiS Korrelationseffekte vorhergesagt [116, 117] und beobachtet [104].

Nicht nur ZrSiS sondern auch seine isostrukturellen Verwandten zeigen starke Anzeichen für Dirac Physik. So geben ARPES [118] und Quantenoszillationsmessungen Hinweise für *nodal-line* Fermionen in ZrSiSe und ZrSiTe, wobei die Fermifläche von ZrSiTe 2D Charakter zeigt, im Gegensatz zu dem 3D Charakter von ZrSiS und ZrSiSe [119]. Anisotroper Magnetowiderstand [120] und Rastertunnelmikroskopmessungen [121] bestätigen die *nodal-line* Struktur von ZrSiSe. Auch in ZrSiTe bestätigten ARPES Messungen die *nodal-line* Struktur und es wurden zusätzliche Dirac-Kreuzungen aufgrund nichtsymmorpher Symmetrie [100], sowie sogenannte *drumhead* Oberflächenzustände beobachtet [122]. Schließlich zeigen auch die Germanium Verbindungen ZrGeY ($Y=S, Se, Te$) Anzeichen für Dirac Physik in Transport [123, 124] und ARPES [125, 126] Messungen.

Die Diskussion über 2D oder 3D elektronische Zustände in ZrXY ist nicht vollständig geklärt, obwohl von struktureller und valenztheoretischer Seite alles klar zu sein scheint (siehe Kap. 4.1). Um die Bandstruktur der ZrXY Verbindungen besser zu verstehen, haben in Ref. [22] unsere Kollaborateure an der TU Wien innerhalb dieses Projekts ein *tight binding* Modell auf Basis von Wannier Orbitalen mit Zr d , Si s , p und S (Te) p Charakter konstruiert (Für Details siehe Anhang A.2). Wie in Abb. 4.5(g) und (h) zu sehen ist, werden durch dieses Modell die Valenzbänder und die Leitungsbänder bei niedrigen Energien exakt reproduziert, während höher-

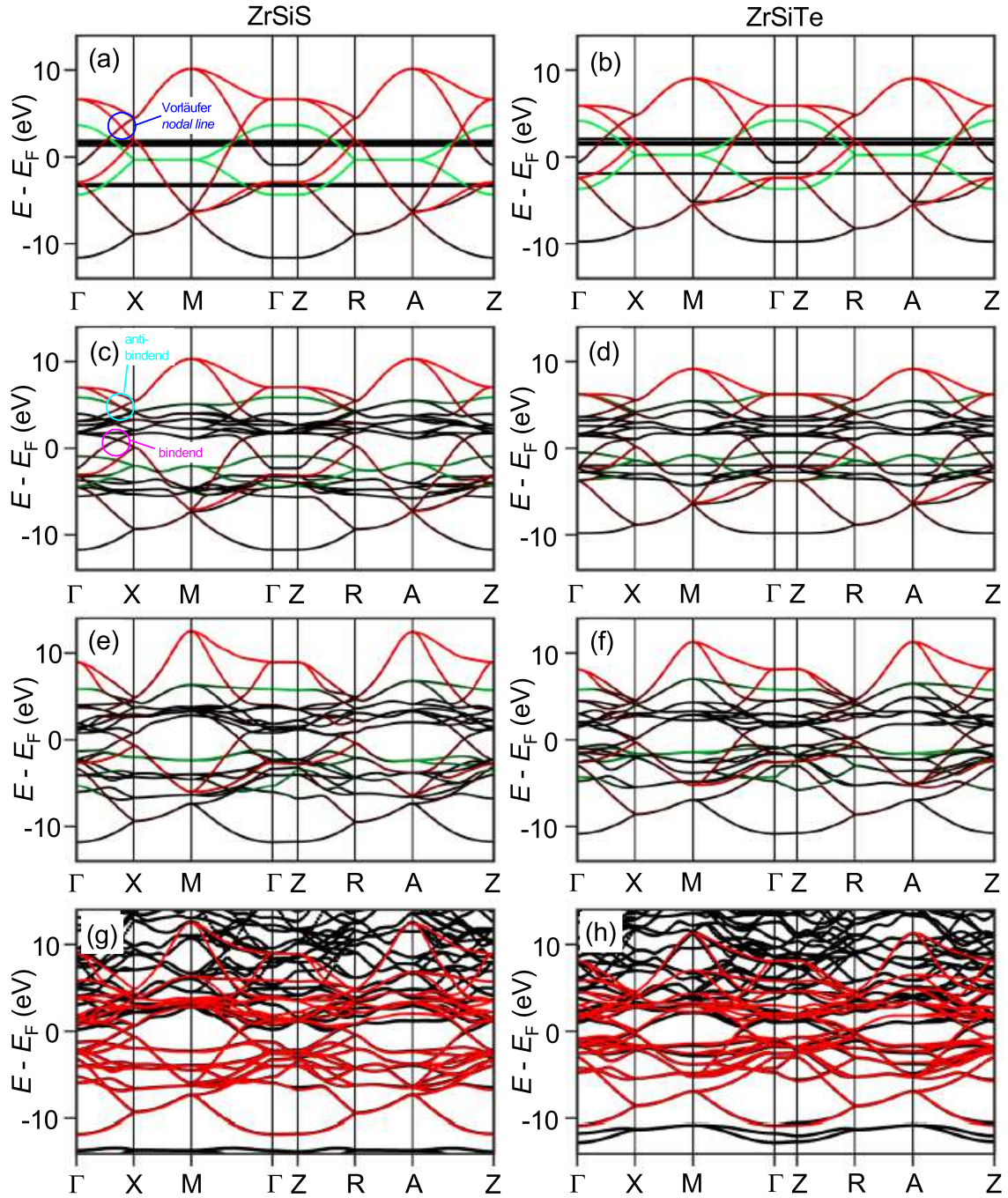


Abbildung 4.5: Wannier Bandstrukturen von ZrSiS (links) und ZrSiTe (rechts). Die roten und grünen Farben in den Feldern (a)-(f) reflektieren den Si- $p_x p_y$ bzw. den Si- p_z Charakter. Felder (a)-(f) zeigen die Bandstrukturen die wir aus eingeschränkten Wechselwirkungen erhalten: (a) und (b) eingeschränkt auf nächste Nachbarn innerhalb der Si Ebene, (c) und (d) eingeschränkt auf nächste Nachbarn Si-Si, Si-Zr und Zr-S/Te und (e) und (f) keine Einschränkungen. Felder (g) und (h) zeigen die gleichen Wannier Bandstrukturen (rot) wie Felder (e) und (f) im Vergleich zu den vollen DFT Bandstrukturen (schwarz). Der blaue Kreis markiert den Vorläufer der *nodal line* und der cyane bzw. magenta Kreis seine anti-bindend bzw. bindenden Folgestrukturen, wie im Text beschrieben ist. (Angelehnt an [22])

liegende Leitungsbänder mit Si p und Zr d Charakter vom Rest der Bandstruktur entkoppelt sind. Als Nächstes haben wir eine Serie von Bandstrukturen berechnet, in der wir eine steigende Anzahl von Wechselwirkungen miteinbeziehen.

In der ersten Reihe von Abb.4.5 wurden nur die nächste Nachbar Si-Si (in der Ebene) Wechselwirkungen berücksichtigt. Bereits dieses einfache Modell fasst die groben Merkmale der ZrXY Bandstruktur zusammen, nämlich flache, leere Zr- d und besetzte S(Te)- p Bänder, überlappt mit breiten 2D Si- sp Bändern. Während die Si- p_z Bänder (grün) durch die schichtübergreifende Hybridisierung von der Fermienergie entfernt werden, sind die Bandkreuzungen der Si- p_xp_y Bänder (rot) die Vorläufer der *nodal line*.

In der zweiten Reihe [Abb. 4.5(c) und Abb. 4.5(d)] sind die nächste Nachbar Si-Si, Si-Zr und Zr-S(Te) Wechselwirkung miteinbezogen. Wir erkennen, dass eine starke Zr-Si- p_z Hybridisierung die Si- p_z Bänder von der Umgebung der Fermienergie entfernt und schließlich ein flaches Valenzband zwischen -1 und -2 eV formt, wie auch zu einem Leitungsband über 5 eV beiträgt. Die Zr-Si- p_xp_y Hybridisierung ist sogar noch stärker. Eine typische Struktur, die aus der Hybridisierung zwischen breiten und flachen Bändern entsteht, kann beobachtet werden. Die Bandkreuzungen der Si- p_xp_y Bänder aus der ersten Reihe von Abb. 4.5 sind nun verdoppelt und formen Si-Zr bindende und anti-bindende Gegenspieler, unterhalb bzw. oberhalb der Zr- d Mannigfaltigkeit. Die Bandstruktur, die wir aus uneingeschränkten Wechselwirkungen erhalten [siehe Abb. 4.5(e) und (f)], zeigt nur quantitative Abweichungen von der aus der zweiten Reihe.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die groben Merkmale der elektronischen Bandstruktur von ZrXY als eine Überlagerung von breiten sp Bändern einer einzelnen X Schicht mit viel flacheren Zr- d (leeren) und Y - p (voll besetzten) Bändern gesehen werden kann. Die Vorläufer der *nodal line* können bereits in zurückgefalteten X - sp_xp_y Bändern identifiziert werden. Hybridisierung mit der Zr Schicht entfernt die X - p_z Bänder aus der Umgebung von E_F , wobei die X - sp_xp_y -Zr- d Hybride die *nodal line* formen. Unsere Untersuchungen bestätigen also eine Wechselwirkung innerhalb der quadratischen X Schichten, obwohl aus valenztheoretischer Sicht die X - X Bindungsabstände eher zu groß sind.

4.2.2 Optische Eigenschaften und Auswirkungen chemischen Drucks

Da wir die elektronische Bandstruktur von ZrXY jetzt ausreichend diskutiert haben, können wir uns den daraus resultierenden optischen Eigenschaften zuwenden. Die Einzigen mir bekannten experimentellen Studien optischer Eigenschaften von ZrXY Verbindungen außerhalb dieser Arbeit ist die Messung temperaturabhängiger Reflexion von ZrSiS durch Schilling et al. [62] und die magneto-optischen Messungen an ZrSiS von Uykur et al. [127] und an ZrSiSe von Shao et al. [105]. Deshalb möchte ich zuerst die dort gefundenen Ergebnisse diskutieren und sie mit theoretischen Berechnungen von Habe und Koshino [103] vergleichen. Anschließend präsentiere ich unsere Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften von ZrXY Verbindungen unter chemischen Druck.

In Ref. [62] wurde die optische Reflexion von ZrSiS bei 10 bis 300 K von jeweils 50 bis 45000 cm^{-1} gemessen. Alle Messungen wurden an frisch gespaltenen (001) Oberflächen, also senkrecht zur ab Ebene durchgeführt. Aus einer Kramers-Kronig Analyse der Reflexionsdaten wurde der Real- und Imaginärteil der optischen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ und der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ_1 erhalten. Die optische Leitfähigkeit σ_1 ist in Abb. 4.6(a) abgebildet. Das Spektrum ist größtenteils temperaturunabhängig, außer im Bereich unter 1000 cm^{-1} . Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung ist der frequenzunabhängige Bereich von σ_1 zwischen 250 und 2500 cm^{-1} (30-300 meV) mit einem Wert $\sigma_{\text{flach}} \approx 6600\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Er wird als Signatur von zweidimensionalen Dirac Bändern gehandelt. Aus Gleichung 2.4 ergibt sich $k_0 = 4.3\text{ }\text{\AA}^{-1}$, was laut den Autoren ein vernünftiger Wert im Bereich von Bandstrukturechnungen für die Länge der *nodal line* in ZrSiS ist.

Im Bereich niedriger Energien unter 1000 cm^{-1} benutzen die Autoren zur Beschreibung der optischen Leitfähigkeit σ_1 ein einfaches Modell, das neben einem standard Drude Beitrag eine Pauli Kante enthält, da die Fermienergie bei ZrSiS leicht oberhalb der Kreuzungspunkte der *nodal line* liegt oder aufgrund einer Bandlücke durch die Spin-Bahn Wechselwirkung zustande kommt [siehe Abb. 4.6(b)]. Daraus ergibt sich ein oberer Grenzwert für die Bandlücke von 30 meV, was durch magneto-optische Messungen bestätigt wurde [127]. Es ist wichtig, dass in diesem Modell der Drude Anteil den Bereich konstanter optischer Leitfähigkeit nicht bzw. nur marginal beeinflusst.

Obwohl die Schlussfolgerungen von Schilling et al. gut begründet sind, kommen Habe und Koshino mit Hilfe ihrer Berechnungen der dynamischen Leitfähigkeit zu

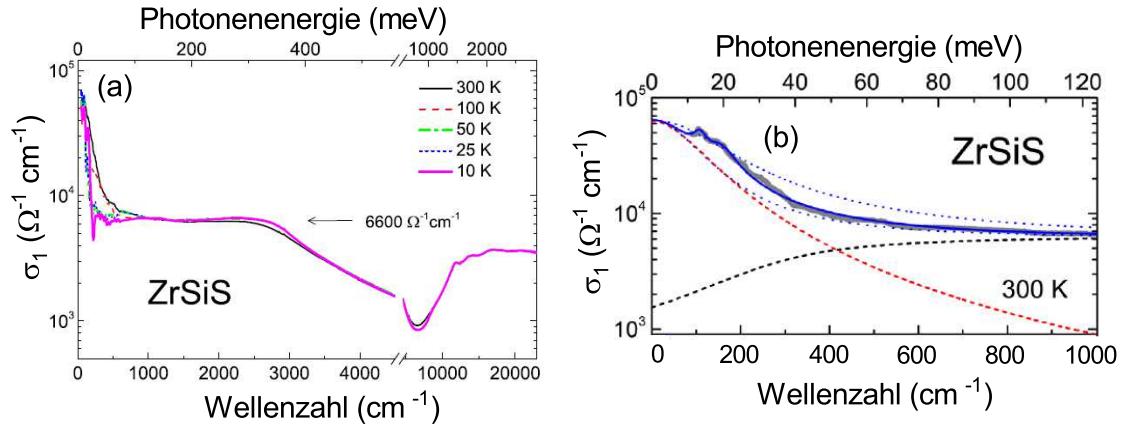


Abbildung 4.6: (a) Realteil der optischen Leitfähigkeit von ZrSiS als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen gemessen von Schilling et al.. (Aus dem Englischen nach [62]) (b) Beispiel der Modellierung der optischen Leitfähigkeit von Schilling et al. bei niedrigen Frequenzen für 300 K. Dicke, durchgezogene Linien sind die experimentellen Daten; dünne durchgezogene Linien sind die gesamten Anpassungen; gestrichelte Linien repräsentieren die Modellbeiträge Drude (rot) und Pauli-Kante (schwarz). (Aus dem Englischen nach [62])

anderen Ergebnissen [103]. Sie argumentieren, dass in ZrSiS die lineare Näherung nur in einer sehr schmalen Energieregion von weniger als 100 meV gilt und es deswegen einen anderen Mechanismus für eine flache optische Leitfähigkeit bis zu 350 meV geben muss. Abb. 4.7(a) zeigt das Ergebnis ihrer *ab initio* Rechnungen für unterschiedliche Relaxationszeiten τ . Nur für einen bestimmten Wert von $\hbar/\tau = 60$ meV können sie die flache optische Leitfähigkeit reproduzieren, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Modell von Schilling et al.. Das heißt, ihre Rechnungen unterscheiden sich im sauberen Grenzfall von den Vorhersagen eines einfachen Dirac Modells und nur durch eine Kombination aus der Bandstruktur von ZrSiS und einer Antwort freier Ladungsträger können die experimentellen Ergebnisse von [62] reproduziert werden. In Ref. [61] argumentieren die Autoren dass die experimentelle Streurate dafür aber zu schmal ist und nicht mit der flachen Region überlappt.

Shao et al. [105] finden in ihren DFT-Berechnungen, wie oben bereits erwähnt wurde, dass die *nodal line* in ZrSiSe auch auf den diamantförmigen Linien energetisch nicht konstant ist. Diese Dispersion hat zufolge, dass der für energetisch flache *nodal lines* charakteristische konstante Verlauf von σ_1 nicht mehr erwartet werden kann, wie bereits am Ende von Kapitel 2.4 erwähnt wurde [51]. Der Vergleich ihrer Berechnungen der optischen Leitfähigkeit σ_1 unter Berücksichtigung der

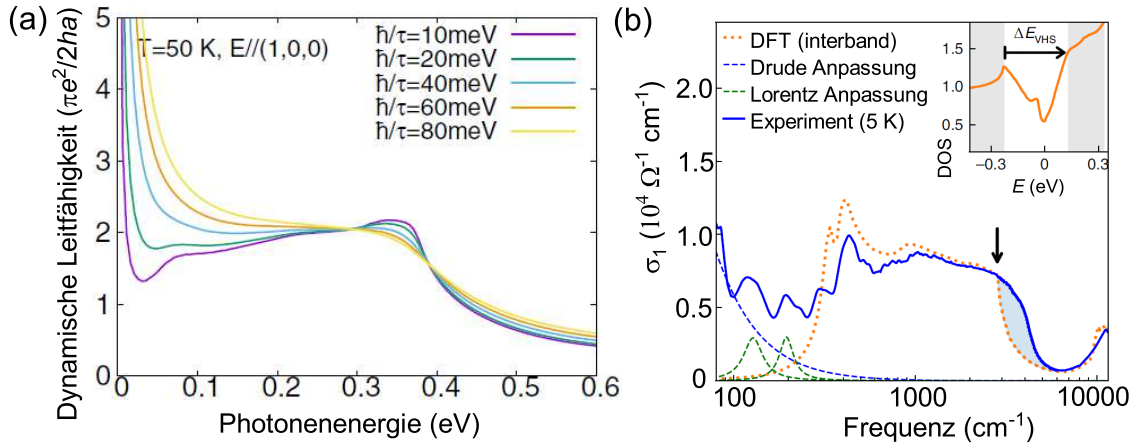


Abbildung 4.7: (a) Von Habe und Koshino berechnete dynamische Leitfähigkeit als Funktion der Photonenergie für unterschiedliche Relaxationszeiten τ . (Aus dem Englischen nach [103]) (b) Vergleich σ_1 bei 5 K (blaue Linie) mit der DFT-Berechnung (orange gepunktet) von Shao et al.. Der blau schattierte Bereich hebt den Unterschied zwischen dem Experiment und der DFT-Berechnung hervor. Einseth: berechnete DOS, die die van-Hove Singularität zeigt. (Aus dem Englischen nach [105])

Spin-Bahn-Wechselwirkung zum Experiment in Abb. 4.7(b) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich der interband-Übergänge mit der dort gemessenen optischen Leitfähigkeit von ZrSiSe. Die zentrale Aussage des Artikels ist, dass die beobachtbaren Unterschiede (blau schattierter Bereich) auf starke Korrelationseffekte in ZrSiSe hinweisen, da diese durch die DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Für uns interessanter ist ihre Erklärung des starken Abfalls von σ_1 oberhalb von 4000 cm^{-1} . Demnach kommt dies aufgrund von van-Hove Singularitäten zwischen den Dirac Punkten bei $k_z \neq 0$ und einer damit verbundenen, reduzierten Bandbreite in bestimmten Richtungen zustande. Dabei argumentieren sie anhand eines ähnlichen Toy-Modells der Bandstruktur, das auch schon von Habe und Koshino [103] verwendet wurde, dort allerdings nur für niedrige Energien.

Im Folgenden konzentriere ich mich auf ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit, nämlich die deutliche U-Form der hochenergetischen Seite der optischen Leitfähigkeit der ZrXY Familie, welche von einer scharfen Spitze bzw. Kante bei ungefähr 10000 cm^{-1} beendet wird. In Ref. [22] präsentieren wir eine kombinierte experimentelle und theoretische Studie² einiger dieser Materialien, die diese Signaturen adressiert und sie

²Dabei wurden die theoretischen Berechnungen in der Arbeitsgruppe von Jan Kuneš an der TU Wien getätigt.

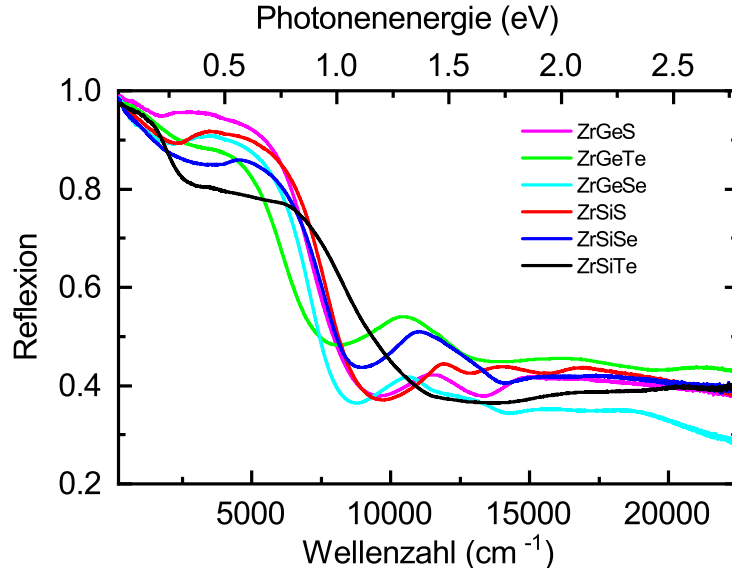


Abbildung 4.8: Frequenzabhängige Reflexionsspektren von ZrGeS, ZrGeTe, ZrGeSe, ZrSiS, ZrSiSe und ZrSiTe Einkristallen unter Umgebungsbedingungen. (Angelehnt an [22])

mit der zugrundeliegenden *nodal-line* Struktur in Verbindung setzt. Außerdem analysieren wir quantitativ den Einfluss des chemischen Drucks auf diese Signaturen und ziehen so Rückschlüsse auf den Einfluss der Zwischenschichtbindungsstärke.

ZrXY Einkristalle mit $X=\text{Si, Ge}$ und $Y=\text{S, Se, Te}$ wurden mithilfe einer chemischen Gasphasentransportmethode von unseren Kollaborateuren in den USA gewachsen [123, 114]. Die Proben wurden dort mit Röntgendiffraktometrie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie charakterisiert, um gute Phasenreinheit und Kristallqualität zu versichern. Die Reflexionsmessungen an ZrSiSe, ZrSiTe und ZrGeTe wurden an von uns frisch gespaltenen (001) Oberflächen, also senkrecht zur *ab* Ebene, durchgeführt. Da ZrSiS, ZrGeS und ZrGeSe Kristalle nicht leicht gespalten werden können, wurden die so gewachsenen, glänzenden (001) Oberflächen vor der Reflexionsmessung vorsichtig mit Isopropanol gereinigt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde an mehreren Kristallen für jede Verbindung getestet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt, da die Temperaturabhängigkeit insbesondere für die interband-Übergänge sehr gering ist, wie oben für ZrSiS gezeigt ist [62].

Abb. 4.8 zeigt die gemessene Reflexion für alle gemessenen ZrXY Verbindungen³. Das Reflexionsspektrum von ZrSiS zeigt eine hohe Reflexion (>0.97) bei niedrigen

³In Ref. [22] wurde ZrGeSe nicht behandelt, da wir die entsprechende Probe zu der Zeit nicht zur Verfügung hatten. Für diese Arbeit habe ich die entsprechenden Kurven für ZrGeSe ergänzt.

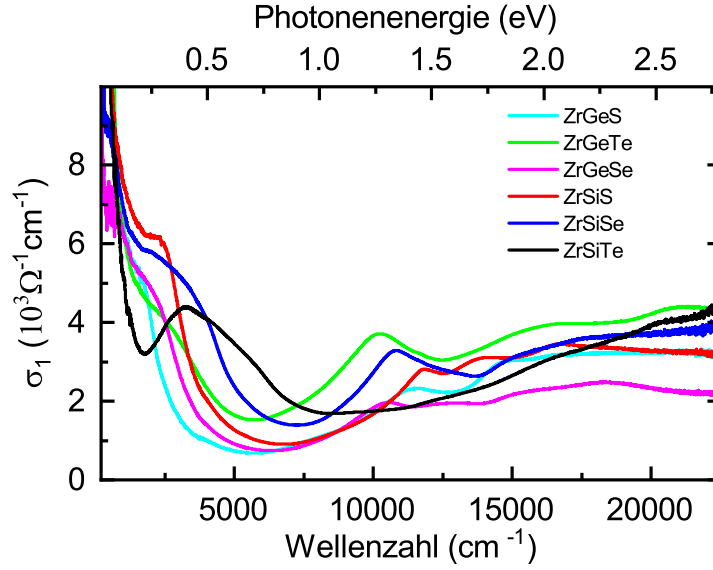


Abbildung 4.9: Experimentelle frequenzabhängige Spektren der optischen Leitfähigkeit von allen gemessenen ZrXY Verbindungen, erhalten aus den Reflexionsspektren unter Umgebungsbedingungen. (Angelehnt an [22])

Wellenzahlen, eine Beule bzw. ein Plateau um die 4000 cm^{-1} und eine klare Plasmakante aufgrund seines semimetallischen Charakters. Oberhalb von 9000 cm^{-1} steigt die Reflexion wieder an und zeigt drei gut aufgelöste Beiträge, die auf interband-Übergänge hindeuten. Insgesamt stimmt das Spektrum von ZrSiS mit dem aus Ref. [62] überein. Die Reflexionsspektren von ZrSiSe , ZrGeS , ZrGeSe und ZrGeTe sehen qualitativ ähnlich aus. In starkem Kontrast dazu sind die optischen Eigenschaften von ZrSiTe deutlich unterschiedlich. Das liegt, wie in Kapitel 4.1 beschrieben ist, an der reduzierten Dimensionalität und seinem deutlich unterschiedlichem c/a Verhältnis [siehe Abb. 4.1(b)]. Die hohe Reflexion von ZrSiTe bei niedrigen Frequenzen fällt auf etwa 80% im Wellenzahlbereich $1500\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ ab. Dem anschließenden Plateau mit leichtem Abfall bis zu 6500 cm^{-1} folgt eine sehr breite Absorptionskante und ein beinahe konstantes, beitragsfreies Verhalten oberhalb von 12000 cm^{-1} .

Die Optische Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ der ZrXY Verbindungen ist in Abb. 4.9 dargestellt. Für ZrSiS zeigt σ_1 bei niedrigen Energien neben dem Drude Beitrag ein Plateau im Bereich von $240\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$, was von Schilling et al. als der Beitrag von 2D Dirac Bändern nahe E_F identifiziert wurde. Das Abfallen der optischen Leitfähigkeit für höhere Wellenzahlen und der anschließende Anstieg führt zu einer Vertiefung um 6700 cm^{-1} , bzw. einer U-förmigen optischen Leitfähigkeit. Der Hochenergiebereich von σ_1 von ZrSiS ist eher flach, mit drei gut aufgelösten Beiträgen. Für ZrSiSe , ZrGeS , ZrGeSe und ZrGeTe ergibt sich ein ähnliches Profil der

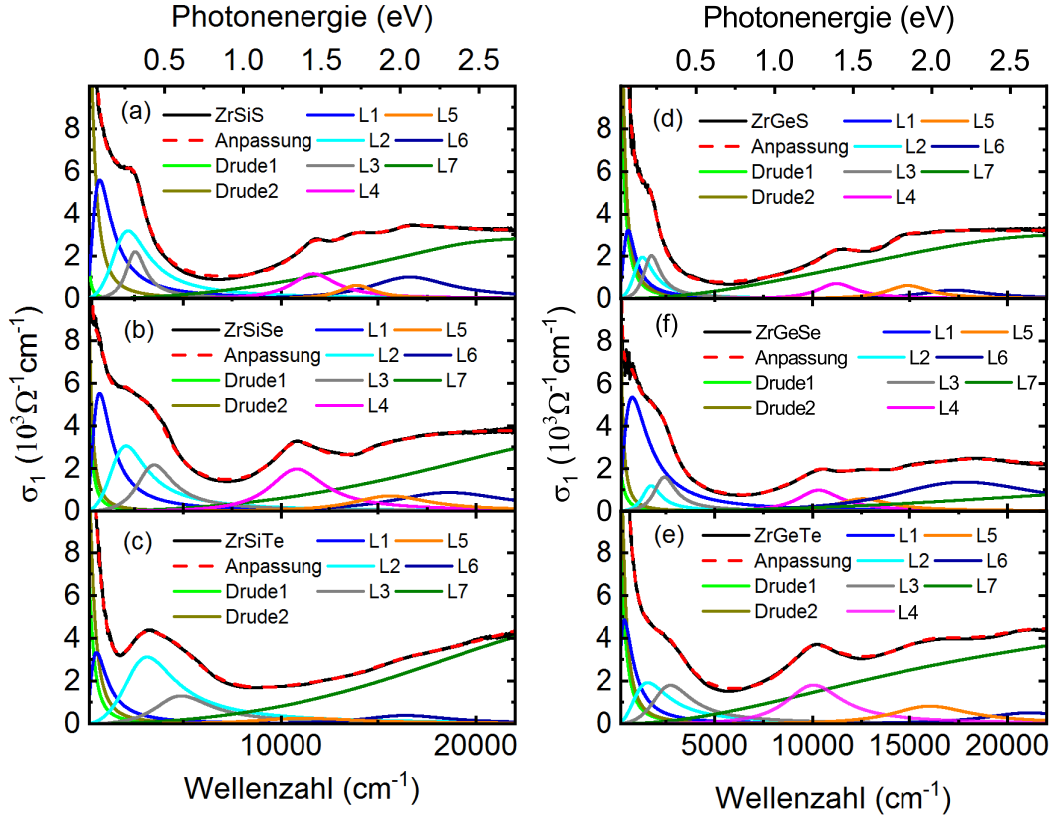


Abbildung 4.10: Optische Leitfähigkeit von (a) ZrSiS, (b) ZrSiSe, (c) ZrSiTe, (d) ZrGeS, (e) ZrGeSe und (f) ZrGeTe zusammen mit den gesamten Anpassungen und den verschiedenen Modellbeiträgen. Schwarze, durchgezogene Linien sind die experimentellen Daten; rote, gestrichelte Linien die gesamten Anpassungen; grüne und dunkelgelbe, durchgezogene Linien sind die zwei Drude Beiträge; die übrigen farbigen, durchgezogenen Linien repräsentieren die Lorentzbeiträge. (Angelehnt an [22])

optischen Leitfähigkeit, nämlich eine deutliche U-Form die mit einer scharfen Spitze bzw. Kante bei ca. 10000 cm^{-1} endet. Insbesondere dieser spitze Beitrag bei hoher Energie ist für alle fünf Verbindungen vorhanden und lediglich seine Energieposition ist leicht unterschiedlich. Außerdem behaupten die Autoren in Ref. [61] eine flache optische Leitfähigkeit bei niedrigen Energien in unseren Daten auch bei diesen Verbindungen zu beobachten. Im Vergleich zu den anderen Komponenten ist das Profil der optischen Leitfähigkeit von ZrSiTe deutlich unterschiedlich. Neben des Drude Beitrages ist die Region niedriger Energien dominiert von einer ausgeprägten Beule um 3200 cm^{-1} mit einer Schulter auf der Seite zu höheren Energien. Oberhalb von 9000 cm^{-1} steigt σ_1 mit steigender Frequenz an, ohne irgendwelche gut auflösbaren Beiträge. Insbesondere der spitze Beitrag um 10000 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden.

Um die Spektren besser vergleichen zu können, haben wir das Reflexions- und

das optische Leitfähigkeitsspektrum aller Verbindungen jeweils mithilfe eines Drude-Lorentz Modells simultan angepasst (Vergleiche Kapitel 3.1). Die Modellierungen der optischen Leitfähigkeiten sind in Abb. 4.10 zusammengefasst. Das Modell enthält zwei Drude Beiträge, was konsistent mit aktuellen Berichten über die Koexistenz von elektronenartigen und lochartigen Ladungsträgern ist [107, 108]. Weiterhin enthält das Modell sieben Lorentz Beiträge, die die interband-Übergänge beschreiben. Drei dieser Beiträge (L1-L3) sind für die Beschreibung der optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Energien notwendig und vier (L4-L7) für den Bereich hoher Energien. Von diesen vier Beiträgen beschreibt L7 einen Hintergrundbeitrag aufgrund von Anregungen im UV-Bereich und die anderen drei beschreiben die vorher für ZrSiS genannten spitzen Hochenergiebeiträge. Dabei steht der Beitrag L4 für die Spitze bzw. Kante, die die U-förmige optische Leitfähigkeit begrenzt und welcher für ZrSiTe nicht vorhanden ist. Zu den drei Beiträgen bei niedrigen Energien ist zu sagen, dass laut der Bandstruktur von ZrSiS in diesem Energiebereich nur Übergänge zwischen den linear dispersiven Bändern der *nodal line* zu erwarten sind und keine Übergänge zwischen trivialen Bändern. Da aber das Lorentz Modell von näherungsweise quadratischen Dispersionsrelationen ausgeht und damit von topologisch trivialen Bändern in der Nähe von Bandextrema, wäre es denkbar, dass die Beschreibung durch Lorentz Beiträge in diesem Bereich unzureichend ist. Diesen Sachverhalt werde ich aber später noch genauer behandeln.

Um die gemessene optische Leitfähigkeit besser zu verstehen, haben unsere Kollaborateure an der TU Wien DFT-Bandstrukturen berechnet, um daraus die optischen Spektren zu erhalten (Für Details siehe Anhang A.2). Da wir uns auf die Merkmale bei hohen Energien $>3000 \text{ cm}^{-1}$ konzentrieren, wurden die intraband-Beiträge nicht betrachtet. Die Spin-Bahn Wechselwirkung spielt in diesem Energiebereich keine Rolle. Ausgehend von der skalar-relativistischen Bandstruktur (sprich ohne Spin-Bahn Wechselwirkung), öffnet die Spin-Bahn Wechselwirkung eine kleine Bandlücke zwischen den sich kreuzenden Bändern, die die *nodal line* in der Nähe der Fermienergie bilden. Sie beeinflusst daher die Eigenschaften des elektrischen DC Transport und der optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Energien. Da sie aber auf einen niedrigdimensionalen Unterraum (in der Nähe der *nodal line*) der Brillouin Zone beschränkt ist, hat die Spin-Bahn Wechselwirkung keinen erkennbaren Einfluss auf die optische Leitfähigkeit im Wellenzahlbereich $>3000 \text{ cm}^{-1}$.

Der Vergleich von Experiment und Theorie in Abb. 4.11 offenbart eine gute quan-

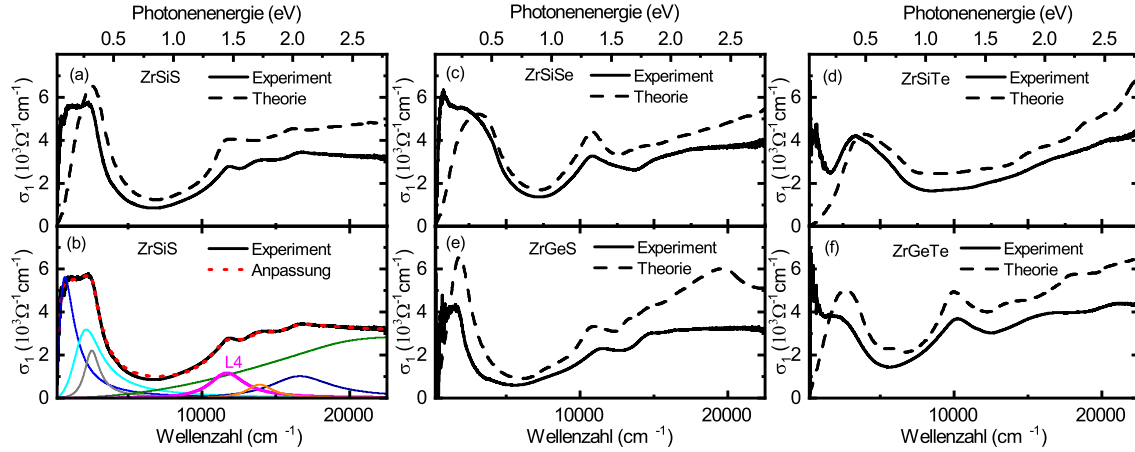


Abbildung 4.11: (a) und (c)-(f) Vergleich der experimentellen und theoretischen optischen Leitfähigkeiten ohne intraband-Beiträge für ZrSiS, ZrSiSe, ZrSiTe, ZrGeS und ZrGeTe. (b) Beiträge zur experimentellen optischen Leitfähigkeit von ZrSiS, erhalten aus der Modellierung. Insbesondere der spitze, mit L4 bezeichnete, magentafarbene Beitrag, der von Übergängen zwischen fast parallelen Bändern stammt, ist hervorgehoben. (Aus dem Englischen nach [22])

titative Übereinstimmung für alle berechneten Verbindungen⁴. Mit ZrSiTe als klaren Außenseiter zeigen alle anderen Verbindungen eine U-förmige optische Leitfähigkeit zwischen 3000 und 10000 cm^{-1} , die bei niedrigen Energien von einer flachen Region und bei hohen Energien von einem spitzen Beitrag L4 begrenzt ist. Abb. 4.11(b) zeigt dabei nochmal die Zerlegung der Merkmale des experimentellen Spektrums von ZrSiS auf Basis des Drude-Lorentz Modells ohne die Drude Beiträge, sprich die interband-Beiträge. Um den Ursprung dieser Merkmale besser zu verstehen, zeigen wir in Abb. 4.12 die berechnete Bandstruktur zusammen mit einer Zerlegung der optischen Leitfähigkeit und der JDOS in Beiträge von unterschiedlichen Bandkombinationen für ZrSiS (mittlere Reihe) und ZrSiTe (untere Reihe). Wir möchten hier betonen, dass diese Zerlegung lediglich ein analytisches Werkzeug darstellt und keine tiefere physikalische Bedeutung hat.

Als erstes diskutieren wir das Spektrum von ZrSiS. Abb. 4.12(a) zeigt, dass die abfallende Flanke der U-förmigen Region der optischen Leitfähigkeit ($<6000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $<0.8 \text{ eV}$) nur in der Polarisation parallel zur ab Ebene σ_{\parallel} auftritt, welche durch unsere Experimente auch gemessen wird. Dieser Energiebereich wird von Übergängen zwischen den sich linear kreuzenden Bändern nahe E_F dominiert [schwarze Kurve in Abb. 4.12(d)], die in der Bandstruktur in Abb. 4.12(c) grün und gelb markiert

⁴Für ZrGeSe wurden keine DFT-Rechnungen durchgeführt.

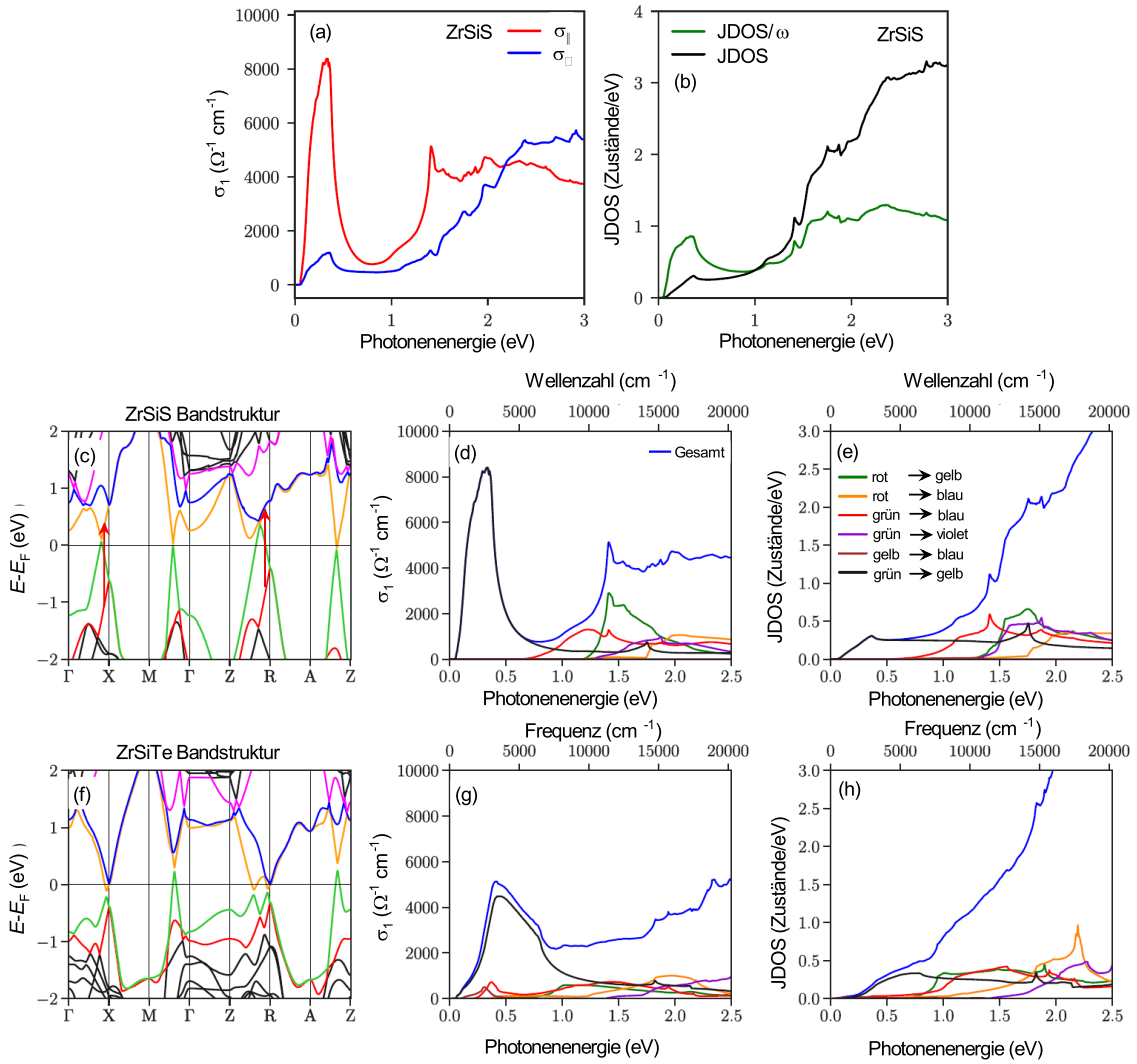


Abbildung 4.12: (a) Berechnete optische Leitfähigkeit für ZrSiS für Polarisation parallel σ_{\parallel} und senkrecht σ_{\perp} zur ab Ebene. (b) Berechnete gemeinsame Zustandsdichte (JDOS) und JDOS/ω für ZrSiS. Berechnete Bandstrukturen von (c) ZrSiS und (f) ZrSiTe mit Spin-Bahn Wechselwirkung. Fenster (d) und (g) and (e) und (h) zeigen die Beiträge verschiedener Bandkombinationen zur optischen Leitfähigkeit σ_1 bzw. der JDOS. Die roten Pfeile in Fenster (c) heben die Übergänge zwischen den fast parallelen roten und gelben Bändern in der Nachbarschaft der X und R Punkte hervor, die der Ursprung für den L4 Beitrag in der optischen Leitfähigkeit sind. (Aus dem Englischen nach [22])

sind. Die ansteigende Flanke der U-förmigen Region beruht auf anderen Bandkombinationen [rote und grüne Kurven in Abb. 4.12(d) und (e)]. Wenn wir die Band- und k -Punkt Beiträge zu der optischen Leitfähigkeit analysieren, stellen wir fest, dass die scharfe L4 Spitze, die die obere Grenze der U-förmigen Region markiert, den Übergängen zwischen den fast parallelen roten und gelben Bändern in der Umgebung der X und R Punkte zugeordnet werden kann, wie in Abb. 4.12(c) mit roten Pfeilen markiert ist. Auf diese Interpretation wurde bereits von Habe und Koshino [103] hingewiesen. Deshalb folgt die Position dieser Spitze bzw. Kante für alle untersuchten Materialien der rot-gelben Bandaufspaltung an den X und R Punkten.

Der Vergleich der optischen Leitfähigkeit in Abb. 4.12(a) mit der JDOS in Abb. 4.12(b) zeigt eine ungefähre $1/\omega$ Beziehung der beiden Größen, was mit Gleichung 2.2 übereinstimmt und einem konstanten Dipolmatrixelement entspricht. Nach einem anfänglichem Anstieg, zeigt die JDOS der niedrigsten Bänder [schwarze Kurve in Abb. 4.12(e)] eine breite konstante Region. Diese konstante Region der JDOS reflektiert die lineare relative Dispersion der Valenz- (grün) und Leitungsbänder (gelb). Die Dispersion ist effektiv eindimensional: linear in der Richtung senkrecht zur *nodal line*, wohingegen sie nahezu konstant entlang der *nodal line* ist, wie auch entlang der z-Richtung aufgrund der quasi-2D elektronischen Struktur (vergleiche Kapitel 4.2.1). Eine solche 1D lineare Dispersion hat eine konstante JDOS zur Folge. Der anfängliche Anstieg reflektiert die Abweichung von dieser Idealisierung aufgrund von Wellungen der *nodal line* und der Bandlücke. Wir beobachten numerisch, dass in allen betrachteten Materialien die Begrenzung der U-förmigen Region auf der Seite niedriger Energien mit der Grenze der konstanten Region der JDOS korreliert. Unsere Analyse bestätigt deswegen die Interpretation der abfallenden Flanke von Shao et al. [105] nicht. Außerdem bestätigt sie die Interpretation von Schilling et al. [62] nicht, welche das Spektrum zwischen 250 und 2500 cm^{-1} den linearen Bändern zuschreibt und die Abweichungen von der *nodal-line* Struktur aufgrund einer Bandlückenöffnung oder eines Abstandes von der Fermienergie auf 30 meV abschätzt. Unsere numerischen Ergebnisse legen nahe, dass die Abweichungen von einer perfekten *nodal-line* Struktur eine Größenordnung größer sind, hauptsächlich aufgrund von Wellungen der *nodal line* (Abstand von der Fermienergie), was auch die Berechnungen für ZrSiSe nahelegen [105]. Diese Ergebnisse bestätigen auch die weiter oben genannte Vermutung, dass die Beiträge zur optischen Leitfähigkeit bei niedrigen Energien den Dirac Bändern zuzuschreiben sind und deshalb die Modellierung durch ein Lorentz Modell in diesem Bereich problematisch sein kann, wir im Moment jedoch keine bessere Alternative liefern können.

In Zusammenfassung reflektiert die U Form der optischen Leitfähigkeit der ZrXY Verbindungen die Annäherung an eine idealisierte Bandstruktur aus zwei sich linear kreuzenden (sich berührenden) Bändern entlang einer Oberfläche in der Brillouin Zone, die eine effektive *nodal plane* formen. Unsere experimentellen Ergebnisse stellen also die erste Bestätigung einer solchen *nodal plane* dar [106]. Die Begrenzung der *nodal plane* bei niedrigen Frequenzen korreliert mit Abweichungen von diesem idealisierten Bild aufgrund von Bandlückenöffnung oder dem Abstand der Bandkreuzungspunkte von der Fermienergie.

Die einzige Ausnahme davon ist ZrSiTe . In dieser Verbindung nähert sich ein anderes Paar von Bändern der Fermienergie in der Nähe der X-R Linie [siehe Abb. 4.12(f)], was dazu führt, dass die *nodal-line* Struktur in diesem Teil des reziproken Raumes verzerrt wird. Außerdem wird die *nodal line* im Rest der Brillouin Zone von der Fermienergie weggedrückt. Die Verzerrungen der *nodal line* zeigen sich z.B. in der JDOS in Abb. 4.12(h), da nun der konstante Bereich der schwarzen Kurve nicht mehr vorhanden ist. Dies alles hat zur Folge, dass sich das Spektrum der optischen Leitfähigkeit von ZrSiTe , welches in Abb. 4.12(g) dargestellt ist, in der Form beträchtlich von der anderen ZrXY Verbindungen unterscheidet.

Nach unseren Erkenntnissen, gelten also die qualitativen Ähnlichkeiten in der elektronischen Bandstruktur und der optischen Leitfähigkeit nur für ZrXY Verbindungen mit ähnlichem chemischen Druck (sprich für c/a Verhältnisse nahe 2.2 bis 2.3). Im Gegensatz dazu besitzt ZrSiTe ein signifikant höheres c/a Verhältnis [siehe Abb. 4.1(b)] und damit eine geringere Zwischenschichtbindungsstärke. Insbesondere zeigen die Verbindungen ZrSiS , ZrSiSe , ZrGeS , ZrGeSe und ZrGeTe alle den spitzen L4 Beitrag in der optischen Leitfähigkeit, wobei dessen Energieposition vom entsprechenden Material abhängt und vermutlich vom c/a Verhältnis. Abb. 4.13(a) zeigt die Energieposition des L4 Beitrages als Funktion des c/a Verhältnisses für ZrSiS , ZrSiSe , ZrGeS , ZrGeSe und ZrGeTe zusammen mit den theoretischen Werten für ZrSiS , ZrSiSe , ZrGeS und ZrGeTe . Es zeigt sich, dass sich mit erhöhtem c/a Verhältnis (verminderter Zwischenschichtbindungsstärke) der spitze L4 Beitrag zu niedrigeren Energien verschiebt. Dies gilt für ZrSiSe verglichen mit ZrSiS und für $\text{ZrGeTe}/\text{ZrGeSe}$ verglichen mit ZrGeS . Wenn wir allerdings ZrSiS mit ZrGeS vergleichen, scheint es so als sei ein simpler Effekt aufgrund des chemischen Drucks nicht ausreichend für die Ersetzung des Kohlenstoffgruppenelements. Anscheinend gilt die einfache Korrelation zwischen chemischen Druck und Position des L4 Beitrages nicht streng für Substitution in dem quadratischen X Gitter. Dies beruht vermutlich auf dem indirekten Charakter des Effekts des chemischen Drucks der

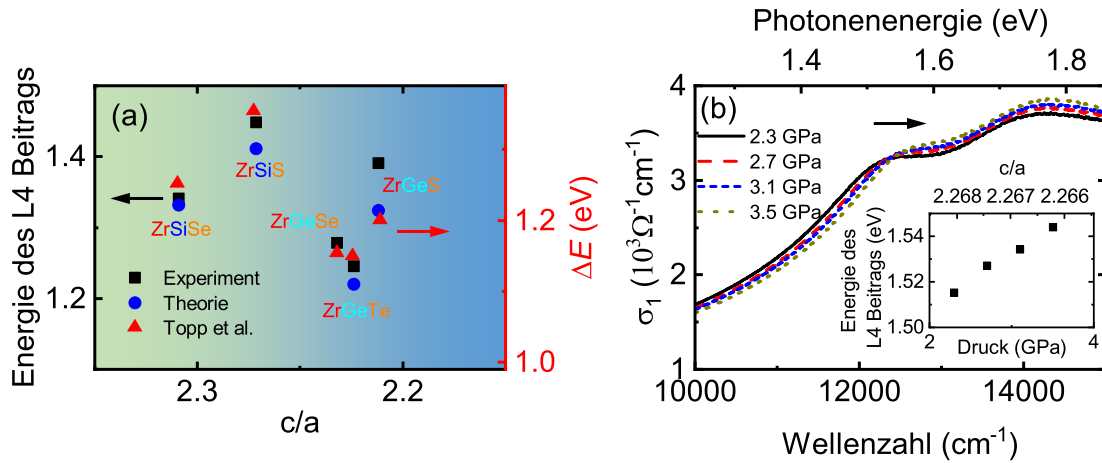


Abbildung 4.13: (a) Energiepositionen des L4 Beitrags als Funktion des c/a Verhältnisses aus den experimentellen und theoretischen Spektren der optischen Leitfähigkeit von ZrSiS, ZrSiSe, ZrGeS, ZrGeSe und ZrGeTe im Vergleich mit dem Energieunterschied ΔE zwischen den bandlückenfreien Bandkreuzungspunkten ober- und unterhalb E_F am X Punkt aus Topp et al. [100]. Man beachte den Unterschied von 0.11 eV zwischen der linken und rechten Ordinate. (Angelehnt an [22]) (b) Experimentelle optische Leitfähigkeit von ZrSiS für ausgewählte Drücke im Bereich hoher Energien. Einschub: Energieposition des L4 Beitrags von ZrSiS als Funktion des externen Drucks. Die Druckabhängigkeit des c/a Verhältnisses wurde Ref. [88] entnommen. (Aus dem Englischen nach [22])

durch die X Substitution induziert wird, wie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde.

Der L4 Beitrag in der optischen Leitfähigkeit stammt von Übergängen zwischen fast parallelen Bändern in der Nachbarschaft der X und R Punkte in der Brillouin Zone. An demselben k -Punkt befindet sich die durch die nichtsymmorphe Symmetrie geschützte Bandkreuzung. Deshalb könnte der L4 Beitrag mit den Bandkreuzungen am X und R Punkt in Verbindung stehen. Um diese Hypothese zu überprüfen vergleichen wir in Abb. 4.13(a) die Energieposition von L4 auch mit dem Energieunterschied ΔE zwischen den bandlückenfreien Kreuzungspunkten ober- und unterhalb E_F bei X, wie von Topp et al. [100] bestimmt wurde. Offensichtlich gibt es eine qualitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen. Der quantitative Unterschied von 0.11 eV kommt vermutlich daher, dass die Werte aus der optischen Leitfähigkeit die komplette Brillouin Zone sondieren, während die Werte von Topp et al. nur von einem Punkt im reziproken Raum, nämlich dem X Punkt, stammen. Nichtsdestotrotz kann die Position des L4 Beitrags in der optischen Leitfähigkeit deswegen als Maß für den Energieunterschied der durch die nichtsymmorphe Symmetrie ge-

schützten Bandkreuzungen ober- und unterhalb der Fermienergie dienen. Wie wir in Kapitel 4.3.2 sehen werden, gilt dieser Zusammenhang auch für ZrSiTe. Dort ist der relevante L4 Beitrag bei Umgebungsdruck lediglich von dem breiten Beitrag bei $\approx 4000 \text{ cm}^{-1}$ bestehend aus den Beiträgen L2 und L3 maskiert.

Der Einfluss der Zwischenschichtbindungsstärke auf die elektronische Struktur wird weiterhin durch druckabhängige optische Messungen an ZrSiS bis zu 3.6 GPa untermauert. Dieser Druck liegt unterhalb des kritischen Drucks des strukturellen Phasenübergangs der in Ref. [88] beobachtet wurde. Im Allgemeinen ist die Anwendung hydrostatischen Drucks auf ein Material ein direkter und ausgezeichneter Weg die Dimensionalität des Materials zu beeinflussen [128, 129]. Für Schichtmaterialien erwartet man den größten Effekt hydrostatischen Drucks auf den Gitterparameter entlang der Richtung mit der höchsten Kompressibilität, was die Richtung senkrecht zu den Schichten ist. Deswegen erwartet man unter hydrostatischem Druck die Reduzierung des Abstandes zwischen den Schichten, was zu einer Erhöhung der Zwischenschichtbindungsstärke führt. Unseren Messungen der optischen Leitfähigkeit von ZrSiS für ausgewählte Drücke zufolge [siehe Abb. 4.13(b)], verschiebt sich der L4 Beitrag zu höheren Energien unter steigendem Druck. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem beobachteten Effekt des chemischen Drucks. Dabei ist zu beachten, dass nach Ref. [88] der Effekt von externem Druck auf das c/a Verhältnis in ZrSiS viel kleiner als der entsprechende Effekt des chemischen Drucks ist. Deswegen tritt in ZrSiS der Effekt von externem Druck auf die Energieposition des L4 Beitrags auf einer viel kleineren Energieskala verglichen mit dem Effekt chemischen Drucks auf, wie in Abb. 4.13 gezeigt ist.

4.3 Auswirkungen externen Drucks auf die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von ZrSiTe

Im vorherigen Abschnitt bin ich schon kurz auf den Einfluss externen Drucks auf die optischen Eigenschaften von ZrSiS eingegangen. Da aber, wie am Anfang dieses Kapitels besprochen wurde, ZrSiS als strukturell dreidimensional angesehen werden muss, ist der Einfluss moderater Drücke wie erwartet nicht besonders groß [siehe Abb. 4.13(b)]. Für ZrSiTe ist die Situation anders: Aufgrund des großen Gitterparameters c senkrecht zu den Schichten, entfällt eine direkte Bindung zwischen den einzelnen Schichten (siehe Kapitel 4.1), weshalb die Zwischenschichtbindungsstärke

drastisch reduziert ist. Dies äußert sich in einem c/a Verhältnis von fast 2.6, was sich deutlich von dem der anderen untersuchten ZrXY Verbindungen unterscheidet. Deswegen ist ZrSiTe ein echter, zweidimensionaler Schichtkristall, für den man eine hohe Kompressibilität senkrecht zu den Schichten erwartet. Folglich rechnet man mit einer großen Auswirkung externen Drucks auf den Gitterparameter c und damit verbunden auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften.

In diesem Unterkapitel stelle ich meine Ergebnisse zu den Auswirkungen hydrostatischen Drucks auf die Kristalldynamik und elektronischen Eigenschaften [24], sowie die optischen Eigenschaften [23] von ZrSiTe vor.

Zunächst möchte ich jedoch kurz bereits publizierte Ergebnisse aus Studien von ZrSiS unter Druck vorstellen, denn dieses Ausgangsmaterial der ZrXY Verbindungen galt schon im vorherigen Abschnitt als Referenz für die Anderen. Singha et al. [88] untersuchten ZrSiS mit einer Kombination aus XRD und Raman Messungen bis zu 30 bzw. 60 GPa. Die XRD Daten zeigen keinen Phasenübergang erster Ordnung nach Ehrenfest [65], denn das Volumen in Abhängigkeit des Drucks zeigt keine Unstetigkeit. Allerdings zeigen sich Anzeichen für zwei schwächere strukturelle Phasenübergänge mit Koexistenz der vorangegangenen Phasen. Demnach tritt bei 3.7 GPa neben der tetragonalen Ausgangsphase auch eine orthorhombische Phase und bei 16 GPa eine weitere monokline Phase auf. Die Raman Messung unterstützt dieses Szenario durch beobachtete Modenspaltungen bei 5 bzw. 10 GPa und der plötzlichen Aufweichung, zusammen mit einer asymmetrischen Reduzierung der Linienbreite, einer Mode bei 17 GPa. Die Autoren argumentieren, dass letzteres Verhalten auch ein Anzeichen für einen elektronisch topologischen Phasenübergang ist, wie für andere Materialien behauptet wurde [130, 131, 132, 133, 134, 97]. Dem Szenario mit der Koexistenz mehrerer struktureller Phasen steht eine aktuellere Druckstudie an ZrSiS von Gu et al. [39] entgegen. Dort beobachten die Autoren keinen strukturellen Phasenübergang an XRD Daten bis fast 40 GPa. Allerdings beobachten sie eine Unterdrückung des *nodal line* Zustandes oberhalb von 7.4 GPa anhand von magnetfeldabhängigen Transportmessungen, aber nur bei Benutzung von Daphne 7373 (im Gegensatz zu Neon) als Druckmedium! Die durch DFT Rechnungen unterstützte Argumentation ist, dass durch die nichthydrostatische Kompression bei Benutzung von Daphne 7373 die zuvor vorhandenen Kristallsymmetrien auf kleinen Skalen gebrochen werden, was dazu führt, dass der normalerweise durch diese Symmetrien geschützte topologische *nodal line* Zustand zerstört wird. Dieser topologische Lifshitz-Übergang äußert sich dort außerdem in Anomalien des c/a Verhältnisses und der Druckabhängigkeit der Raman Moden.

Außerdem stellen wir fest, dass für ZrSiS bei Raumtemperatur das Auftreten eines topologischen Quantenphasenübergangs für relativ niedrige Drücke zwischen 0.16 und 0.5 GPa auf Basis von Shubnikov-de-Haas Messungen vorgeschlagen wurde [135]. Zhou et al. [136] kommen durch detaillierte DFT-Rechnungen und Berechnungen der optischen Leitfähigkeit unter einachsiger Druck- und Zugbelastung entlang der c -Achse, also senkrecht zu den Schichten, jedoch zu gegensätzlichen Ergebnissen. Unter Druckbelastung zeigt sich die charakteristische optische Signatur, nämlich die U Form in der optischen Leitfähigkeit, als sehr robust und es gibt keine abrupten Änderungen bis 10 GPa, sprich keinen Phasenübergang. Sie beobachten eine Vergrößerung der U-förmigen Region, konsistent mit unseren druckabhängigen Messungen von ZrSiS [siehe Abb. 4.13(b)]. Nach unserer Interpretation bedeutet dies, dass die effektive *nodal plane* durch Druck näher an eine ideale *nodal plane* herangeführt wird und die trivialen Bänder sich von der Fermienergie entfernen. Letzteres wird auch durch deren Bandstrukturechnungen unter Druck bestätigt. Unter Zugbelastung verhält sich das Ende der U Form bei hohen Energien entsprechend umgekehrt; es wandert mit höherer Zugbelastung zu niedrigeren Energien, einhergehend mit einer Näherung der trivialen Bänder an E_F . Die Seite der U Form zu niedrigen Energien erfährt unter Zugbelastung kompliziertere Veränderungen. Dies liegt unter anderem daran, dass die trivialen Bänder die Fermienergie sogar schneiden, was zu einer Änderung der Topologie der Fermifläche, also zu einem Lifshitz-Übergang, führt. Zhou et al. identifizieren zwei solcher Lifshitz-Übergänge für ZrSiS bei -1.3 und -3.4 GPa. Laut den Autoren korrelieren die Eigenschaften von gestrecktem ZrSiS mit denen von ZrSiSe und ZrSiTe, Materialien mit größerem c/a Verhältnis.

4.3.1 Kristallstruktur und Gitterdynamik unter externem Druck

Die druckinduzierten Änderungen der Kristallstruktur von ZrSiTe wurden im Rahmen dieser Arbeit von meinen Kollaborateuren am CPM Lehrstuhl der Universität Augsburg mit Röntgendiffraktometriemessungen (XRD⁵) an Einkristallen und einer Methanol/Ethanol Mixtur als PTM untersucht (Details siehe Anhang A.1). Die gemessene Druckabhängigkeit der Gitterparameter a und c , das c/a Verhältnis, sowie des Volumens der Einheitszelle V , sind in Abb. 4.14 dargestellt. Das Volumen V nimmt monoton mit steigendem Druck ab und kann durch eine Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung im gesamten Druckbereich beschrieben werden

⁵Aus dem Englischen *X-ray diffraction*.

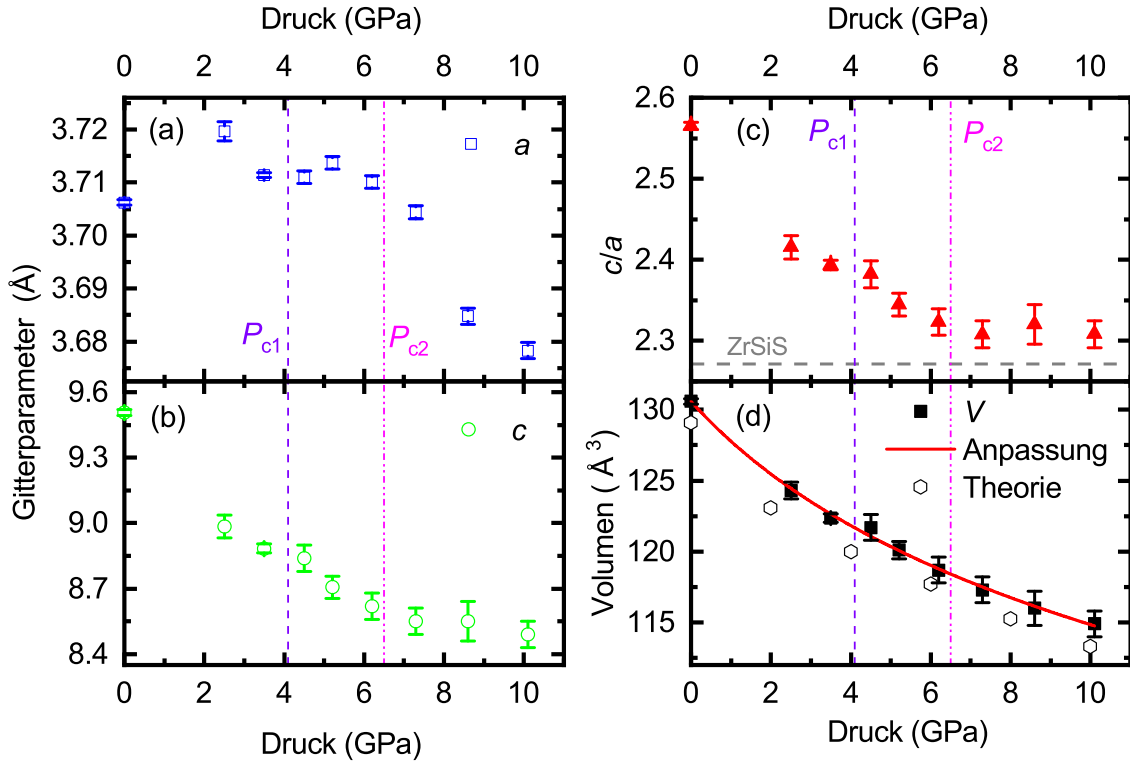


Abbildung 4.14: (a), (b): Druckabhängigkeit der Gitterparameter a bzw. c von ZrSiTe (Die unterschiedliche Skalierung der Ordinate ist zu beachten.). (Aus dem Englischen nach [24]) (c) Druckabhängigkeit des c/a -Verhältnisses. Die horizontale, grau gestrichelte Linie gibt das c/a -Verhältnis von ZrSiS bei Normaldruck an. (Angelehnt an [24]) (d) Volumen der Einheitszelle V als Funktion des Drucks zusammen mit den berechneten Werten. Die durchgezogene, rote Linie ist eine Anpassung der experimentellen Daten an eine Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung wie im Text definiert ist. (Aus dem Englischen nach [24]) Die Fehlerbalken entsprechen den dreifachen ESD Werten, bzw. für c/a ihrer Gauß'scher Fortpflanzung. Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte, vertikale Linie zeigen die beiden kritischen Drücke P_{c1} bzw. P_{c2} an.

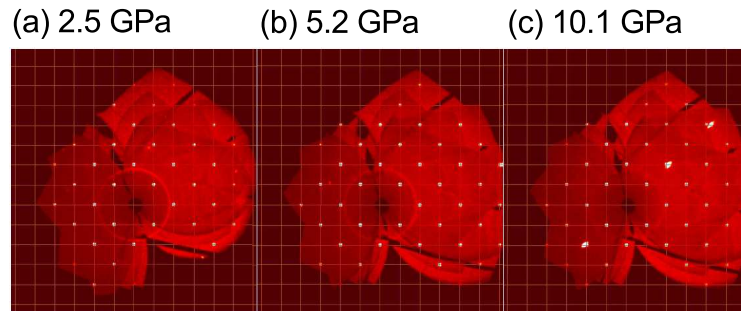


Abbildung 4.15: Bragg Reflexe der $hk0$ Ebene bis zu einer Auflösung von $d = 0.6 \text{ \AA}$ von ZrSiTe aus den hochdruck XRD Messungen bei (a) 2.5 GPa, (b) 5.2 GPa und (c) 10.1 GPa. (Angelehnt an [24])

[137]:

$$V(p) = V_0 \cdot [(B'_0/B_0) \cdot p + 1]^{-1/B'_0} \quad , \quad (4.1)$$

wobei B_0 das Kompressionsmodul, B'_0 seine Ableitung und V_0 das Volumen der Einheitszelle bei jeweils $p = 0$ GPa sind. Das so erhaltene Kompressionsmodul beträgt $B_0 = 40.9 \pm 2.5$ GPa und die Ableitung $B'_0 = 9.2 \pm 1.0$. Der Wert von B'_0 von ZrSiTe ist gegenüber dem typischen Wert eines dreidimensionalen Materials mit isotropen elastischen Eigenschaften $B'_0 \approx 4$ erhöht, was die Schichtstruktur von ZrSiTe widerspiegelt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für B_0 und B'_0 von Graphit 33.8 GPa bzw. 8.9 GPa [138] und für die mehr dreidimensionale Schwester Verbindung ZrSiS 141 ± 4.5 GPa bzw. 5.1 ± 0.5 GPa [88].

Die Gitterparameter a und c zeigen unterschiedliche Druckabhängigkeiten für die Druckbereiche unterhalb und oberhalb von ≈ 7 GPa. Wohingegen Parameter a nahezu konstant bleibt [Abb. 4.14(a)], nimmt Parameter c für Drücke bis 7 GPa monoton mit steigendem Druck ab und ist druckunabhängig oberhalb von 7 GPa [Abb. 4.14(b), man beachte die unterschiedlichen Skalen der Ordinaten in Abb. 4.14(a) und (b)]. Offensichtlich zeigt die c -Richtung die höchste Kompressibilität und wird bei niedrigen Drücken am meisten beeinflusst. Das c/a Verhältnis bestätigt dieses Ergebnis [siehe Abb. 4.14(c)], da es hier im Endeffekt das Druckverhalten des c Parameters widerspiegelt und es sättigt bei hohen Drücken bei einem vergleichbaren Wert wie dem von ZrSiS.

Um zu überprüfen ob der Druckanstieg einen strukturellen Phasenübergang in ZrSiTe induziert, haben wir die berechneten Bilder des reziproken Raums bei unterschiedlichen Drücken auf das Auftreten zusätzlicher Bragg Reflexe untersucht.

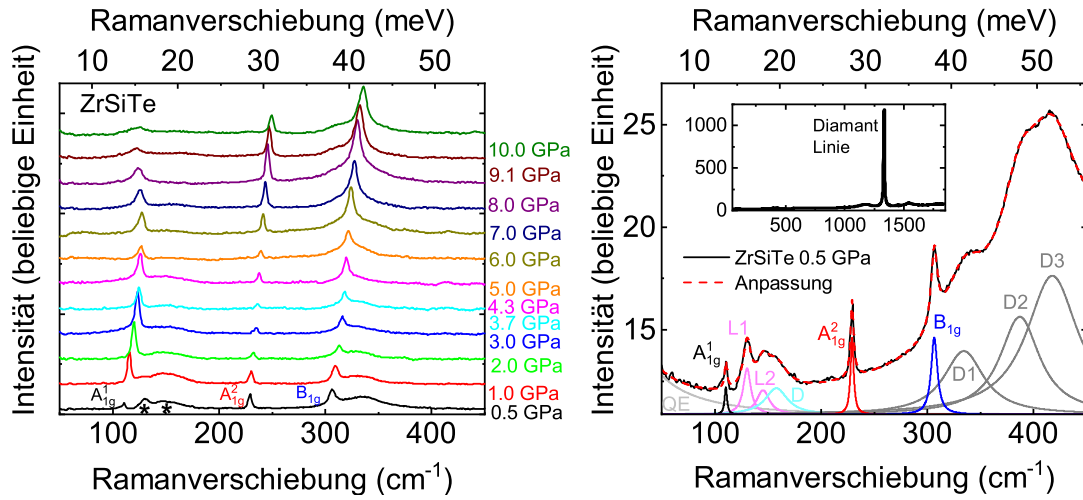


Abbildung 4.16: (a) Raman Spektren der Basisebene von ZrSiTe als Funktion des Drucks. Die laserinduzierten Defektmoden sind mit Sternen markiert. (Aus dem Englischen nach [24]) (b) Hintergrundkorrektur am Beispiel des 0.5 GPa Spektrums: Experimentelles Spektrum (schwarze, durchgezogene Linie), Anpassung (rote, gestrichelte Linie) und deren Beiträge wie im Text beschrieben ist. Einschub: Gesamtes Raman Spektrum mit Diamant Linie. Die Achsenmaßstäbe sind zum Vergleich die gleichen wie im Hauptgraph.

Solche zusätzlichen Reflexe sollten auftreten, falls ein Übergang von der tetragonalen Umgebungsdruckphase in eine orthorhombische Hochdruckphase auftreten sollte (vergleiche Ref. [88]). Eine genaue Untersuchung der $hk0$ Ebene ($d_{\min}=0.6 \text{ \AA}$) von ZrSiTe bei Drücken bis zu 10.1 GPa offenbarte keine zusätzlichen, systematischen Reflexe (siehe Abb. 4.15), welche einen strukturellen Phasenübergang andeuten würden. Die Daten lassen sich demnach im gesamten gemessenen Druckbereich mit der Raumgruppe $P4/nmm$ beschreiben (siehe Kapitel 4.1), konsistent mit [39]. Es ist ein wichtiges Ergebnis, dass wir trotz der Änderungen der Gitterparameter das Auftreten einer Änderung der Kristallsymmetrie bis zu 10 GPa ausschließen können. Denn wie in Kapitel 2.5 beschrieben, ist dies eine Voraussetzung für einen Lifshitz-Übergang.

Die von mir gemessenen, druckabhängigen Raman Spektren von ZrSiTe sind in Abb. 4.16(a) dargestellt und es sind wie für die freistehende Messung aus Abb. 4.2 die ZrSiTe Moden A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} erkennbar. Dabei wurde durch Lorentz Anpassung eine Hintergrundkorrektur durchgeführt, die in Abb. 4.16(b) am Beispiel von 0.5 GPa illustriert ist. Die bereits im Kapitel 4.1 diskutierten Defektmoden L1/L2 und D sind dabei magenta bzw. cyan markiert. Wie ich bereits dort erwähnt habe,

mussten die ZrSiTe Proben vor der Messung gespalten werden um die Beiträge durch die Defektmoden gering zu halten. Dies war auch für die Raman Hochdruckmessungen notwendig und konnte erst nach der Füllung der DAC mit der Probe und CsI als PTM getestet werden. Dabei waren mehrere Füllungen erforderlich um ein Spektrum mit möglichst geringem Einfluss der Defektmoden zu erhalten. Der Beitrag QE ist aufgrund von quasielastischer Elektronenstreuung, wie auch kürzlich in ZrSiS [88] und dem Dirac Halbmetall Cd_3As_2 [139] beobachtet wurde. Bei den Beiträgen D1-D3 handelt es sich um zusätzliche Beiträge vom Diamant, die wahrscheinlich der Lumineszenz von Diamantdefekten zuzuordnen sind. Im Einschub ist außerdem das komplette Raman Spektrum mit der intensiven t_{2g} Diamant Linie bei 1332.5 cm^{-1} zu sehen [140], was die niedrige Intensität der betrachteten Signale verdeutlicht und die dazu vergleichsweise starken Lumineszenzbeiträge D1-D3 rechtfertigt. Für die Hintergrundkorrektur wurden für alle Drücke die Beiträge QE, D2 und D3 von den Spektren abgezogen. Der Beitrag D1 wurde nicht abgezogen, da er zu sehr mit der in der Diskussion behandelten B_{1g} Mode überlappt und er ist in Abb. 4.16(a) als breiter Beitrag bei $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Dort sind beim niedrigsten Druck die in Kap. 4.1 erwähnten Defektmoden durch Sterne markiert, die aber für höhere Drücke verschwinden. Mit Erhöhung des Drucks verschieben sich bis 6 GPa außerdem alle drei ZrSiTe Moden A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} zu höheren Frequenzen und sind bis zum höchsten gemessenen Druck von 10 GPa beobachtbar. Da im gesamten gemessenen Druckbereich weder eine Aufspaltung, noch das Erscheinen neuer Moden zu beobachten ist, deuten die Raman Messungen, im Einklang mit den XRD Daten, auf kein Anzeichen eines strukturellen Phasenübergangs hin.

Die Frequenzen der Raman Moden aus den Lorentz Anpassungen und ihre Druckabhängigkeiten sind in Abb. 4.17(a) dargestellt. Die Druckabhängigkeit der Moden A_{1g}^2 und B_{1g} wird durch einen linearen Anstieg mit Steigung $2.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ bzw. $2.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ beschrieben. Die A_{1g}^1 Mode zeigt hingegen eine ausgeprägte Nichtlinearität in der druckinduzierten Frequenzänderung: Bis ca. 4 GPa zeigt diese Mode eine starke Härtung mit ansteigendem Druck, welche zwischen 4 und 6 GPa sättigt. Bemerkenswerterweise nimmt die Resonanzfrequenz der A_{1g}^1 Mode oberhalb von $\approx 7 \text{ GPa}$ mit steigendem Druck ab. Auch das Druckverhalten der Linienbreite Γ der A_{1g}^1 Mode ist unterschiedlich zu den anderen beiden Moden [siehe Abb. 4.17(b)]. Während Γ der A_{1g}^2 und B_{1g} Moden keine klare Druckabhängigkeit zeigt, steigt Γ von A_{1g}^1 linear mit steigendem Druck bis ca. 7 GPa an. Die Druckabhängigkeit von Γ der A_{1g}^1 Mode zeigt eine Anomalie bei $\approx 4.1 \text{ GPa}$, oberhalb welcher sich der lineare Druckkoeffizient erhöht. Wiederum oberhalb von $\approx 7 \text{ GPa}$ steigt Γ von A_{1g}^1 stark

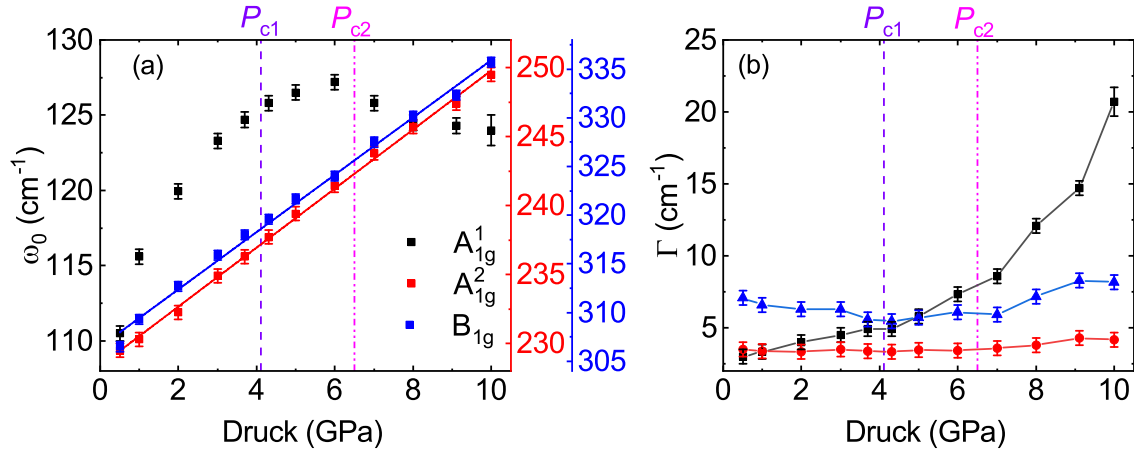


Abbildung 4.17: (a) Resonanzfrequenzen ω_0 der Raman Moden der Basisebene von ZrSiTe A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} als Funktion des Drucks. Die rote und blaue Linie sind lineare Anpassungen der Druckentwicklung der A_{1g}^2 bzw. der B_{1g} Mode. Dabei sind die unterschiedlichen Ordinaten nach dem Farbschlüssel zu beachten. (Aus dem Englischen nach [24]) (b) Linienbreite Γ der Raman Moden A_{1g}^1 , A_{1g}^2 und B_{1g} in ZrSiTe als Funktion des Drucks. (Aus dem Englischen nach [24]) Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte, vertikale Linie zeigen die beiden kritischen Drücke P_{c1} bzw. P_{c2} an.

an. Dabei deuten vorläufige detailliertere DFT Berechnungen der druckabhängigen Raman Resonanzfrequenzen und Linienbreiten unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Kopplung auf Hinweise möglicher Anharmonizitätseffekte hin [141].

In Analogie zu ZrSiS und PbFCI ordnen wir die A_{1g}^1 Mode der relativen Bewegung zweier schwach gebundener Zr-Te Einheiten zu [88, 90]. Da sich dabei die Te Schicht und die benachbarte Zr Schicht in der gleichen Phase bewegen [siehe analog die Illustration in Abb.4.1(a)], kann die A_{1g}^1 Mode als *rigid layer* Phononmode bezeichnet werden. Diese reagieren in natürlicher Weise sehr sensitiv auf Änderungen der Zwischenschichtwechselwirkungen, z.B. induziert durch äußeren Druck. Insbesondere kann die Resonanzfrequenz der *rigid layer* Mode dazu benutzt werden, Änderungen in der Zwischenschichtbindung zu überwachen, was für geschichtete Chalkogenkristalle demonstriert wurde [142]. Deswegen signalisiert die beobachtete starke druckinduzierte Härtung der *rigid layer* Mode A_{1g}^1 bis 6 GPa eine starke Erhöhung der Zwischenschichtwechselwirkung in ZrSiTe während der Druckanwendung. Interessanterweise ist anzumerken, dass druckinduzierte Anomalien in der Frequenz und Linienbreite von Raman Moden bereits im Zusammenhang mit elektronischen Phasenübergängen in mehreren Fällen diskutiert wurden [130, 131, 132, 133, 134, 97].

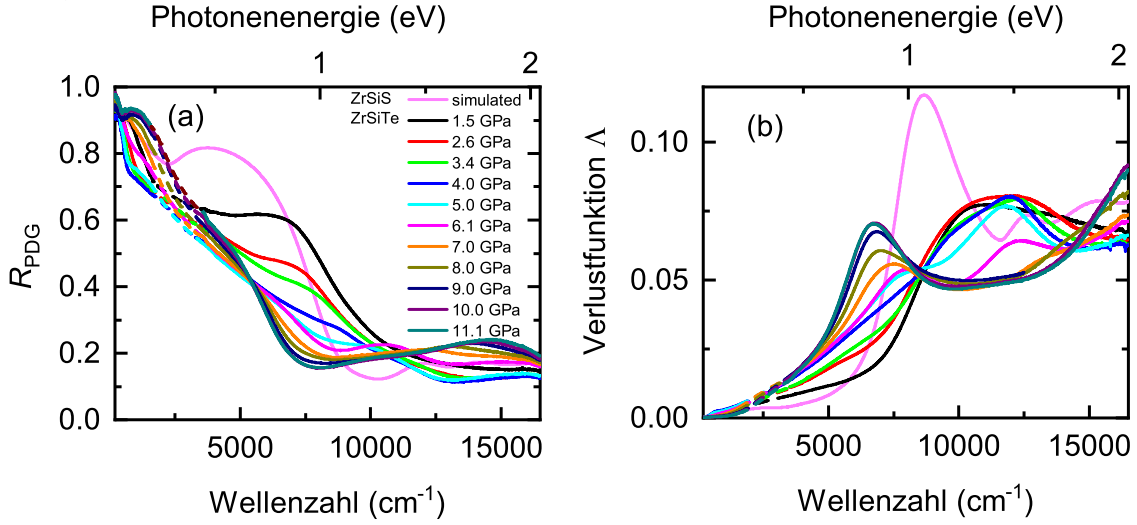


Abbildung 4.18: (a) Reflexion an der Proben-Diamant-Grenzfläche R_{PDG} (Aus dem Englischen nach [23]) und (b) Verlustfunktion Λ (erhalten aus den Reflexionsspektren) von ZrSiTe als Funktion der Wellenzahl für unterschiedliche Drücke bei Raumtemperatur, im Vergleich zu ZrSiS bei Normaldruck. (Aus dem Englischen nach [23])

Insbesondere kann die Linienbreite stark beeinflusst werden, durch Änderungen in der Elektron-Phonon Kopplung [97, 134] oder in den Zerfallskanälen von Phononen [133], was als indirekte Signatur eines elektronischen Phasenübergangs gelten kann.

4.3.2 Optische Eigenschaften unter externem Druck

Wie wir im Folgenden sehen werden, ist die hohe Sensitivität der Gitterparameter und der Raman Moden von ZrSiTe gegenüber externem Druck konsistent mit den Änderungen der elektrodynamischen Antwort. Auch für die optischen Messungen wurde die ZrSiTe Probe frisch gespalten und ein etwa $220 \times 200 \times 40 \mu\text{m}^3$ großer Kristall wurde in das Loch eines CuBe Plättchens innerhalb der DAC gelegt. Das quasihydrostatische Druckübertragungsmedium war auch hier CsI. Abb. 4.18(a) zeigt die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Reflexionsspektren R_{PDG} von ZrSiTe an der Proben-Diamant-Grenzfläche für verschiedene Drücke unter Raumtemperatur. Die Reflexion R_{PDG} ist für den niedrigsten Druck 1.5 GPa vergleichbar mit der freistehenden Messung aus Abb. 4.8. Sie ist für kleine Wellenzahlen hoch, was für einen metallischen Zustand spricht, fällt aber für höhere Wellenzahlen ab und sättigt nach 2500 cm^{-1} , was in einem Plateau im Bereich von $2500\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$ resultiert. Der weitere starke Abfall oberhalb von 7000 cm^{-1} markiert den Anfang der Plasmakante, gefolgt von einer niedrigen Reflexion ohne besondere Merkmale nach 12000 cm^{-1} .

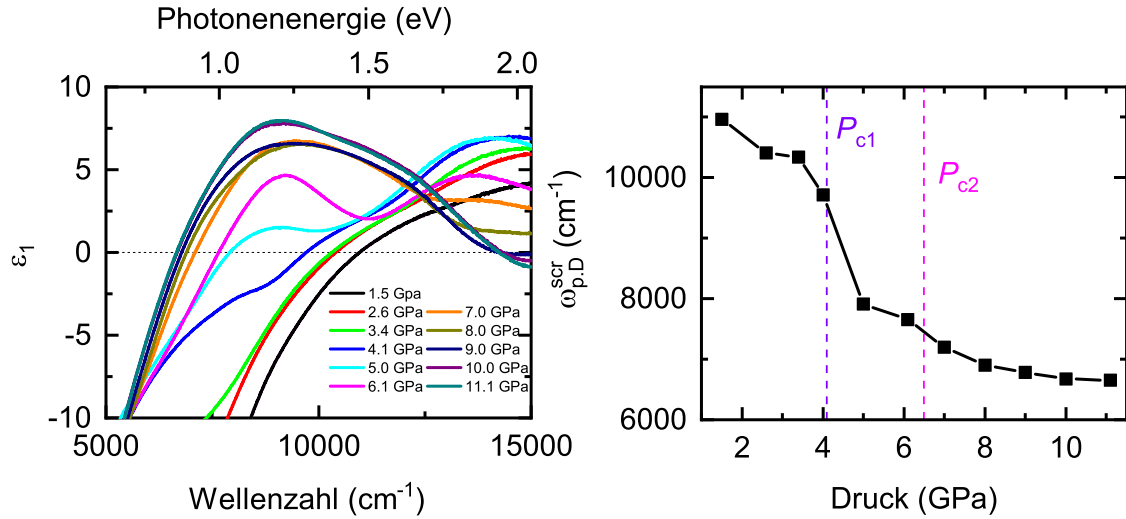


Abbildung 4.19: (a) Dielektrische Funktion ϵ_1 von ZrSiTe als Funktion der Wellenzahl für unterschiedliche Drücke, erhalten aus den Reflexionsspektren bei Raumtemperatur. (Aus dem Englischen nach [23]) (b) Abgeschirmte Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ von ZrSiTe als Funktion des Drucks, bestimmt aus der Wellenzahl des Nulldurchgangs der dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$. (Aus dem Englischen nach [23])

Die Plasmakante von ZrSiTe bei 1.5 GPa ist, wie auch bei Umgebungsdruck, ziemlich breit und durch das Plateau bei niedrigen Energien nicht wohldefiniert. Die Verlustfunktion Λ , dargestellt in Abb. 4.18(b), bestätigt diesen Eindruck, denn sie enthält für 1.5 GPa keine klare Plasmamode. Im Gegensatz dazu zeigt das Reflexionsspektrum von ZrSiS unter Umgebungsdruck eine scharfe Plasmakante und die entsprechende Verlustfunktion enthält einen gut definierten Beitrag an der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}} \approx 8650 \text{ cm}^{-1}$, was dem intraband-Plasmon entspricht. Alternativ kann $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ auch aus dem Nulldurchlauf der dielektrischen Funktion $\epsilon_1(\omega)$ bestimmt werden (vergleiche Kapitel 3.1). Laut dem Nulldurchlauf der dielektrischen Funktion ϵ_1 in Abb. 4.19(a), erhalten wir für ZrSiTe bei 1.5 GPa $\omega_{p,D}^{\text{scr}} = 11000 \text{ cm}^{-1}$.

Die optische Leitfähigkeit σ_1 von ZrSiTe in Abb. 4.20 ist bei 1.5 GPa konsistent mit der bei Umgebungsverhältnissen (vergleiche Abb. 4.9) und enthält Drude Beiträge aufgrund von Wanderladungsträgern bei niedrigen Wellenzahlen und ein breites Absorptionsband um 3200 cm^{-1} , was von Übergängen zwischen elektronischen Bändern nahe E_F herrührt. Oberhalb von 8000 cm^{-1} steigt die optische Leitfähigkeit monoton mit steigender Wellenzahl an, was das Einsetzen von höherenergetischen interband-Übergängen signalisiert. Die Beiträge zur optischen Leitfähigkeit bei 1.5 GPa aus einer Anpassung mit dem Drude-Lorentz Modell sind in Abb. 4.21(a)

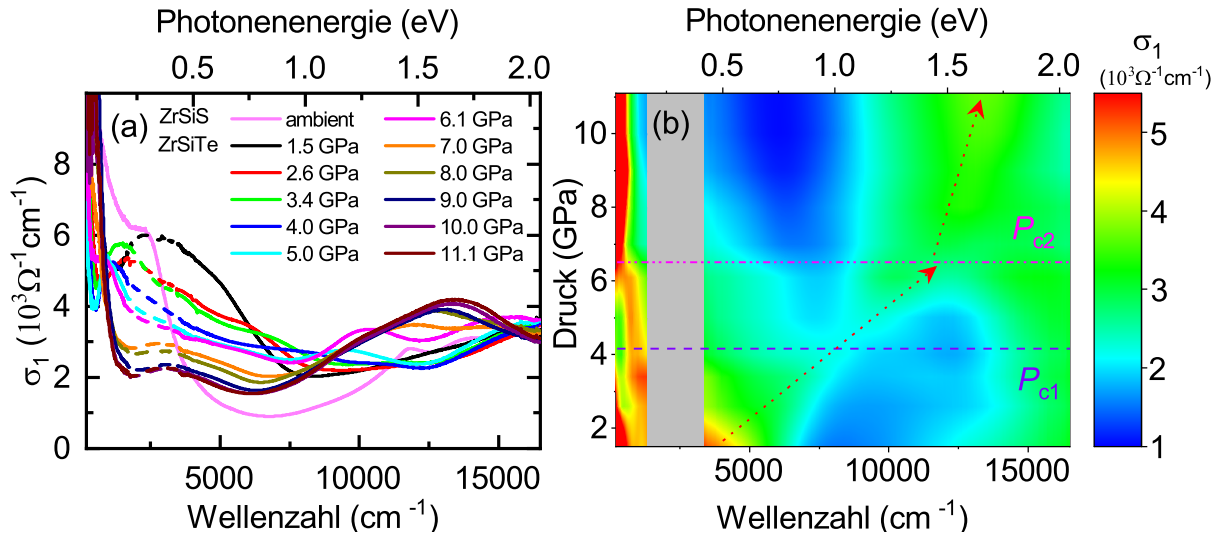


Abbildung 4.20: (a) Optische Leitfähigkeit σ_1 von ZrSiTe als Funktion der Wellenzahl für unterschiedliche Drücke, erhalten aus den Reflexionsspektren bei Raumtemperatur, im Vergleich zu ZrSiS bei Normaldruck. (Aus dem Englischen nach [23]) (b) Konturdiagramm der optischen Leitfähigkeit σ_1 von ZrSiTe für unterschiedliche Drücke, das die Umverteilung des spektralen Gewichts verdeutlicht (rote, gepunktete Pfeile). Der graue Bereich maskiert den Diamantabsorptionsbereich. Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte, horizontale Linie zeigen die beiden kritischen Drücke P_{c1} bzw. P_{c2} an.

dargestellt⁶. Die optische Leitfähigkeit bei niedrigen Energien wird von zwei Drude Beiträgen D1 und D2 und einem schmalen Lorentz Term L1 beschrieben. Die zwei Drude Beiträge sind konsistent mit der Präsenz von elektronenartigen und lochartigen Wanderladungsträgern, wobei laut Magnetotransportmessungen letztere dominieren [118]. Aus dem spektralen Gewicht der Drude Beiträge lässt sich über die Summenregel nach Gleichung 3.12 die Plasmafrequenz zu $\omega_{p,D}=20000\pm1400 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Dabei werden die beiden Plasmafrequenzen $\omega_{p,D1}$ und $\omega_{p,D2}$ der Drude Beiträge D1 bzw. D2 additiv behandelt. Die Plasmafrequenz $\omega_{p,D}$ ist über Gleichung 3.14 mit der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ verbunden. Folglich erhalten wir für den Hochfrequenzwert der dielektrischen Funktion $\epsilon_\infty \approx 3.3$, was mit $\epsilon_1(\omega)$ für 1.5 GPa aus Abb. 4.19(a) gut übereinstimmt. Das breite Absorptionsband um 3200 cm^{-1} besteht aus drei Lorentz Beiträgen, genannt L2-L4. Die optische Leitfähigkeit oberhalb von 9000 cm^{-1} wird durch zwei Lorentz Beiträge (L5 und L6)

⁶Die Anpassungen von σ_1 von ZrSiTe für alle gemessenen Drücke zusammen mit den Beiträgen befinden sich in Abb. B.1 in Anhang B.

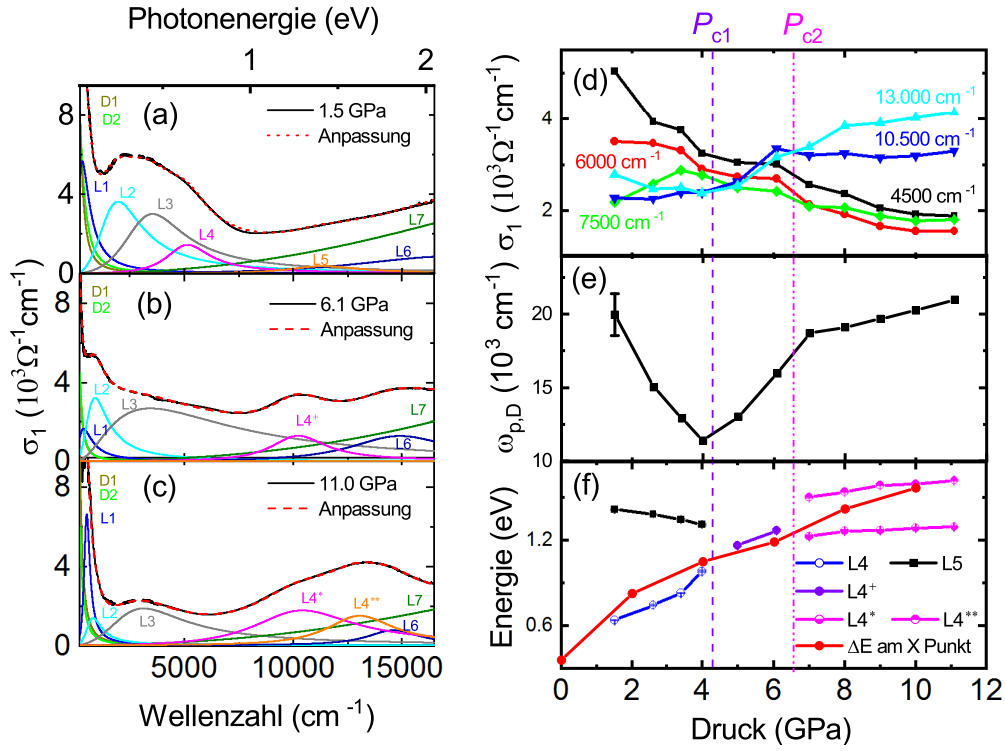


Abbildung 4.21: Spektren der optischen Leitfähigkeit σ_1 von ZrSiTe bei (a) 1.5 GPa, (b) 6.1 GPa und (c) 11.1 GPa jeweils zusammen mit der kompletten Anpassung und den verschiedenen Drude (D) und Lorentz (L) Beiträgen. (Aus dem Englischen nach [23]) Druckabhängigkeit von (d) σ_1 bei verschiedenen Wellenzahlen und (e) der Plasmafrequenz $\omega_{p,D}$, erhalten aus dem spektralen Gewicht der Drude Beiträge D1 und D2. (Angelehnt an [23]) (f) Druckabhängige Energiepositionen der Beiträge L4 und L5 unterhalb von P_{c1} und ihrer Entwicklung für höhere Drücke ($L4^\dagger$, $L4^*$, $L4^{**}$; für Details siehe Text). Die roten Punkte geben den berechneten Energieunterschied ΔE zwischen den nichtsymmorphenen Dirac-Kreuzungen am X Punkt an. (Angelehnt an [23] und [24]) Die gestrichelte und die punkt-gestrichelte, vertikale Linie zeigen die beiden kritischen Drücke P_{c1} bzw. P_{c2} an.

beschrieben. Dazu kommt ein breiter Hintergrund (L7) aufgrund von Anregungen bei höheren Energien, der bei allen Drücken präsent ist und im Folgenden nicht mehr diskutiert wird.

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, unterscheidet sich die optische Leitfähigkeit von ZrSiTe bei Umgebungs- bzw. niedrigem Druck deutlich von der charakteristischen U-Form in der optischen Leitfähigkeit von anderen ZrXY Materialien. Die abfallende Flanke der U-Form bei niedrigen Energien ($<6000 \text{ cm}^{-1}$) stammt von Übergängen zwischen kreuzenden Bändern mit linearer Dispersion auf einer Fläche in der Brillouin Zone, die eine effektive *nodal plane* formen. Im Gegensatz dazu, zeigt die optische Leitfähigkeit von ZrSiTe keine U-Form, sondern die Region bei niedrigen Energien wird von einem breiten Absorptionsband um 3200 cm^{-1} (0.4 eV) dominiert, welches wir Übergängen zwischen elektronischen Bändern nahe E_F zuschreiben. Theoretischen Berechnungen zufolge, enthält die elektronische Bandstruktur von ZrSiTe ebenfalls die linear dispersiven Bänder der *nodal line* wie in ZrSiS, aber mit einer größeren Bandlücke aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung ($\approx 60 \text{ meV}$ Aufspaltung bei ZrSiTe im Vergleich zu $\approx 20 \text{ meV}$ bei ZrSiS) [36, 99, 100, 118]. Zusätzlich erscheinen in ZrSiTe die nichtsymmorphen Bandkreuzungen nahe der Fermienergie [vergleiche Abb. 4.12(f)] und der Energieunterschied zwischen den beiden Kreuzungspunkten beträgt am X Punkt der Brillouin Zone $\Delta E_{bc} \approx 0.4 \text{ eV}$ [siehe Abb. 4.3(d)] [100]. Diese Bandkreuzungen tragen also ebenfalls zu den interband-Übergängen von ZrSiTe bei niedrigen Energien bei, obwohl es schwierig ist, sie zu einem spezifischen Beitrag des breiten Absorptionsbandes (L2-L4) zuzuordnen.

Mit steigendem Druck verändern sich die optischen Eigenschaften von ZrSiTe im gesamten untersuchten Energiebereich drastisch. Für Drücke bis $P_{c1} \approx 4.1 \text{ GPa}$ nimmt die gesamte Reflexion ab und das Plateau zwischen 2500 und 7500 cm^{-1} verschwindet [siehe Abb. 4.18(a)]. Die beiden Drude Beiträge bei niedrigen Energien der optischen Leitfähigkeit verlieren an spektralem Gewicht und werden schmaler. Am interessantesten sind die großen druckinduzierten Veränderungen des breiten Absorptionsbandes bei 3200 cm^{-1} : Seine Beiträge L2 und L3 schieben zu niedrigeren Energien, wogegen seine Schulter bei höheren Energien (L4) sich zu noch höheren verschiebt [siehe Abb. 4.21(f)]. Der L4 Beitrag könnte mit Übergängen zusammenhängen, die die nichtsymmorphen Bandkreuzungen enthalten, da man erwartet, dass sich diese mit steigendem Druck (sinkendem c/a Verhältnis) von E_F wegbewegen, was mit der Vergrößerung von ΔE_{bc} einhergeht [100]. Dies können wir durch Berechnungen der Bandstruktur von ZrSiTe unter Druck bestätigen. Dazu jedoch mehr in Kapitel 4.3.3. Außerdem werden die Beiträge der optischen Leitfähigkeit L3 und

L4 unter Druck breiter, L2 jedoch schmaler. Zusätzlich verschiebt sich der Beitrag L5 leicht zu niedrigeren Energien, verliert an spektralem Gewicht und verschwindet bei P_{c1} .

Für Drücke zwischen P_{c1} und 6.1 GPa steigt die Reflexion bei niedrigen Energien ($\leq 5000 \text{ cm}^{-1}$) mit steigendem Druck an [siehe Abb. 4.18(a)], was einen größer werdenden metallischen Charakter signalisiert. Das Profil von σ_1 bei niedrigen Energien ist jetzt von einem schmalen L2 Beitrag und einem breiten L3 Beitrag dominiert. Die zwei Drude Beiträge D1 und D2 gewinnen wieder an spektralem Gewicht, was sich in einer steigenden Plasmafrequenz $\omega_{p,D}$ äußert, wie in Abb. 4.21(e) dargestellt ist. Um 10000 cm^{-1} erscheint ein Beitrag $L4^\dagger$ und L6 verschiebt sich in den gemessenen Wellenzahlbereich hinein. Zur Illustration ist in Abb. 4.21(b) das Spektrum der optischen Leitfähigkeit bei 6.1 GPa zusammen mit den Beiträgen aus der Drude-Lorentz Anpassung gezeigt.

Bei $P_{c2} \approx 6.5 \text{ GPa}$ tritt eine Aufspaltung des $L4^\dagger$ Beitrags in zwei Beiträge $L4^*$ und $L4^{**}$ auf. Oberhalb von P_{c2} setzt sich die Erhöhung der Reflexion bei niedrigen Wellenzahlen fort. Es formt sich eine besser definierte Plasmakante, was sich in einer Plasmon-Mode in der Verlustfunktion Λ manifestiert, die bei 11.1 GPa bei 6700 cm^{-1} liegt [siehe Abb. 4.18(b)]. Das Profil der optischen Leitfähigkeit bei hohen Drücken unterscheidet sich von denen der Bereiche niedriger Drücke deutlich: Der Bereich niedriger Energien wird von zwei Drude Termen und den zwei schmalen Lorentzbeiträgen L1 und L2 dominiert, gefolgt von einer breiten und weniger ausgeprägten Anregung L3 [siehe Abb. 4.21(c)]. Der Bereich hoher Energien ($\geq 7000 \text{ cm}^{-1}$) enthält die zwei Beiträge $L4^*$ und $L4^{**}$, die sich mit steigendem Druck geringfügig zu höheren Energien verschieben und an spektralem Gewicht gewinnen, und den Beitrag L6. Die Umverteilung des spektralen Gewichts mit steigendem Druck ist auch in dem Konturdiagramm in Abb. 4.20(b) illustriert.

Bei den kritischen Drücken $P_{c1} \approx 4.1 \text{ GPa}$ und $P_{c2} \approx 6.5 \text{ GPa}$ zeigt die optische Antwort von ZrSiTe unter Druck plötzliche Änderungen, was sich in Anomalien der Druckabhängigkeit von mehreren optischen Parametern manifestiert: (i) der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ Abb. 4.19(b), (ii) σ_1 bei verschiedenen Wellenzahlen [Abb. 4.21(d)] und (iii) der Plasmafrequenz $\omega_{p,D}$, erhalten aus dem spektralen Gewicht der Drude Beiträge D1 und D2 [Abb. 4.21(e)]. Diese Anomalien unterstützen die Annahme von Phasenübergängen bei P_{c1} und P_{c2} , wie bereits in Kapitel 4.3.1 angesprochen wurde. Offensichtlich ändern sich sowohl intraband- als auch interband-Übergänge plötzlich bei P_{c1} und P_{c2} , was nahelegt, dass die Phasenübergänge die elektronische Bandstruktur für Energien $-1 \text{ eV} \leq E_F \leq 1 \text{ eV}$ stark beeinflussen und

damit auch die Fermifläche.

4.3.3 Bandstruktur und Fermifläche unter externem Druck

Um die experimentellen Ergebnisse besser interpretieren zu können haben unsere Kollaborateure vom CPM Lehrstuhl der Universität Augsburg *ab initio* DFT Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und Fermifläche durchgeführt (für Details siehe Anhang A.2). Die elektronischen Bandstrukturen von ZrSiTe entlang ausgewählter Pfade in der Brillouin Zone mit hoher Symmetrie sind in Abb. 4.22(a)-(c) für ausgewählte Drücke zwischen 0 und 10 GPa abgebildet⁷. Entsprechende 3D Illustrationen der Fermifläche sind in Abb. 4.22(e)-(g) dargestellt⁸. In Übereinstimmung mit Abb. 4.12(f) und früheren Berichten [100, 118] enthält die elektronische Bandstruktur von ZrSiTe unter Normaldruck eine *nodal line*, welche aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung aufgespalten ist. Zusätzliche Dirac-ähnliche Bandkreuzungen, welche aufgrund der nichtsymmetrischen Symmetrie von einer Aufspaltung geschützt sind, treten nahe der Fermienergie E_F an den X und R Punkten der Brillouin Zone auf. Die *nodal line* nahe E_F , die in allen $ZrXY$ Verbindungen auftritt, wird von Si sp_xp_y -Zr d Hybridorbitalen gebildet (als Ergebnis am Ende von Kapitel 4.2.1 präsentiert). Tatsächlich befinden sich die zwei linear kreuzenden Bänder in $ZrXY$ näherungsweise auf einer Oberfläche in der Brillouin Zone, was zu einer effektiven *nodal plane* führt, was bereits in Kap. 4.2.2 ausgearbeitet wurde. Die Fermifläche von ZrSiTe hat bei Umgebungsdruck eine diamantförmige Stangenstruktur mit vier zusätzlichen, eher flachen Säulen und je vier *electron pockets* am Kopf und am Boden der Brillouin Zone [siehe Abb. 4.22(e)].

Aus unseren druckabhängigen Berechnungen ist es offensichtlich, dass die elektronische Bandstruktur von ZrSiTe hoch sensitiv auf Druck reagiert. Mit erhöhtem Druck schrumpft die diamantförmige Fermifläche und die Säulen werden ebenfalls unterbrochen. Insgesamt wird die Fermifläche bis zu 4 GPa stark verkleinert, was mit der beobachteten Verminderung der Plasmafrequenz übereinstimmt [vergleiche Abb. 4.21(e)]. Oberhalb von 4 GPa ist dieser Trend umgekehrt, d.h. Die Fermifläche vergrößert sich mit weiter steigendem Druck. Oberhalb von ≈ 8 GPa verbinden sich Teile der Fermifläche wieder und formen gewellte Zylinder mit Seitenarmen und eine diamantförmige Komponente entsteht [siehe Abb. 4.22(g)]. Auch diese Änderungen

⁷Die Bandstrukturen für alle berechneten Drücke befinden sich in Abb. B.2 in Anhang B.

⁸2D Querschnitte der Fermifläche in der Γ -X-M und der Z-R-A Ebene für alle berechneten Drücke befinden sich in Abb. B.3 in Anhang B.

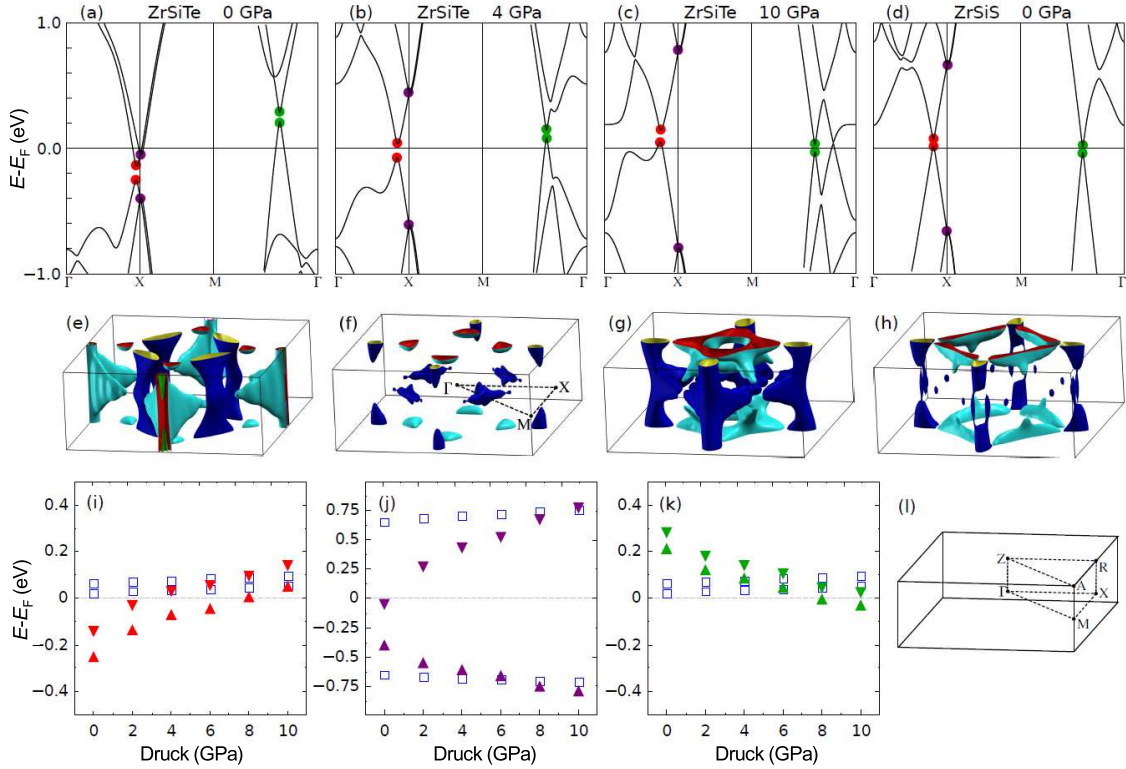


Abbildung 4.22: (a)-(c) Elektronische Bandstruktur von ZrSiTe bei ausgewählten Drücken (0, 4 und 10 GPa), wobei die Dirac-Kreuzungen mit farbigen Punkten markiert sind. (d) Elektronische Bandstruktur von ZrSiS bei Umgebungsdruck. (e)-(g) Fermifläche von ZrSiTe bei ausgewählten Drücken. (h) Fermifläche von ZrSiS bei Umgebungsdruck. (i)-(k) Energiepositionen der Dirac-Kreuzungen in der elektronischen Bandstruktur von ZrSiTe [Dreiecke, Farbschlüssel nach den Punkten in (a)-(c)] und ZrSiS (Quadrante) als Funktion des Drucks. (i) Punkte hoher Symmetrie in der tetragonalen Brioullin Zone. (Aus dem Englischen nach [23])

der Fermifläche stimmen exakt mit dem Druckverhalten der gemessenen Plasmafrequenz überein, welche einen Anstieg oberhalb von 4 GPa zeigt, gefolgt von einer plateauähnlichen Sättigung oberhalb von ≈ 7 GPa bei einem ähnlichen Wert wie unter Normaldruck. Aus diesen drastischen druckinduzierten Änderungen der Fermifläche schließen wir darauf, dass ZrSiTe zwei Lifshitz-Übergänge im Druckbereich von 0 bis 10 GPa durchläuft.

Die druckabhängigen Energiepositionen der Dirac-Kreuzungen in der elektronischen Bandstruktur von ZrSiTe und ZrSiS sind in Abb. 4.22(i)-(k) dargestellt. Mit steigendem Druck wandern die Dirac-Kreuzungen, die die *nodal line* formen, Richtung E_F . Bei ≈ 4 GPa schneidet das obere Band der aufgespaltenen Dirac-Kreuzung

die Fermienergie sogar und das untere Band macht dies bei ≈ 8 GPa [Abb. 4.22(i)], was mit den kritischen Drücken P_{c1} und P_{c2} übereinstimmt. Die nichtsymmorphen Dirac-Kreuzungen werden stark von der Fermienergie weggedrückt [Abb. 4.22(j)]. Der Energieunterschied dieser, sich unter Druck auseinander bewegend, Kreuzungspunkte wurde in Kapitel 4.2.2 mit der Energieposition des L4 Beitrages in der optischen Leitfähigkeit σ_1 verglichen. Der Vergleich des berechneten Energieunterschiedes der nichtsymmorphen Dirac-Kreuzungen in ZrSiTe unter Druck mit den gemessenen optischen Übergängen ist ebenfalls in Abb. 4.21(f) dargestellt. Die bemerkenswerte Übereinstimmung von Experiment und Theorie erlaubt die Zuordnung, dass das Absorptionsband L4 (bzw. $L4^\dagger$ und $L4^{**}$) in den optischen Eigenschaften von ZrSiTe unter Druck von Anregungen zwischen den nichtsymmorphen Bandkreuzungen am X Punkt stammt (äquivalent zu den anderen ZrXY Verbindungen in Kapitel 4.2.2). Diese Zuordnung war für ZrSiTe bei Umgebungsdruck nicht möglich, da dort der L4 Beitrag durch das breite Absorptionsband bei $\approx 3200\text{cm}^{-1}$, bestehend aus den Beiträgen L2 und L3 maskiert war.

Beim höchsten untersuchten Druck von 10 GPa hat die elektronische Bandstruktur von ZrSiTe und ihre Fermifläche starke Ähnlichkeiten mit der Bandstruktur bzw. Fermifläche von ZrSiS unter Normaldruck [vergleiche Abb. 4.22(c) mit (d) und (g) mit (h)], mit den nichtsymmorphen Dirac-Kreuzungen ca. ± 0.75 eV von E_F entfernt [Abb. 4.22(j)].

4.4 Diskussion

Die vergleichende Studie zur optischen Leitfähigkeit von ZrXY Verbindungen mit $X = \text{Si, Ge}$ und $Y = \text{S, Se, Te}$ unter Umgebungsbedingungen zeigt ein ähnliches Profil der optischen Leitfähigkeit für alle untersuchten Materialien, außer ZrSiTe. Die U Form der optischen Leitfähigkeit korreliert mit der *nodal line* der elektronischen Bandstruktur. Die Begrenzung der U Form zu niedrigen Energien fällt mit den Abweichungen von einer flachen *nodal line* zusammen. Die Begrenzung zu höheren Energien, in Form eines markanten Beitrags zur optischen Leitfähigkeit, hat ihren Ursprung in Übergängen zwischen fast parallelen Bändern in der Nähe der X und R Punkte der Brillouin Zone. Seine Energieposition dient dabei als Maß für den Energieunterschied der nichtsymmorphen Bandkreuzungen ober- und unterhalb der Fermienergie an den X und R Punkten. Die Energieposition dieses Beitrags hängt signifikant von der Zwischenschichtbindung des Systems bzw. seinem c/a Verhältnis ab, was über den chemischen bzw. externen Druck eingestellt werden kann. Die

Ergebnisse verdeutlichen die Bedeutung der Zwischenschichtwechselwirkung für die elektronischen Eigenschaften der ZrXY Familie. Lediglich für ZrSiTe , mit dem höchsten c/a Verhältnis, ist das Profil der optischen Leitfähigkeit sehr unterschiedlich, da das Paar der nichtsymmetrischen Bandkreuzungen näher an die Fermienergie rückt, was die ausgedehnte *nodal line* Struktur stört.

Darüber hinaus zeigen unsere Hochdruckstudien, mit starken Änderungen in den Gitterparametern, der Raman Antwort und der optischen Eigenschaften, dass ZrSiTe hoch sensitiv auf externen Druck reagiert. Die starke Härtung der A_{1g}^1 Raman Mode zwischen 0 und 4 GPa, zusammen mit einer Erhöhung ihrer Intensität und einer starken Abnahme des Gitterparameters c senkrecht zu den Schichten, signalisiert die Stärkung der Zwischenschichtbindung, welche zwischen 4 und 6 GPa weniger ausgeprägt wird. Wir interpretieren diese Ergebnisse als einen druckinduzierten dimensional Übergang von einer geschichteten zu einer eher dreidimensionalen Struktur, wie in Kap. 4.1 beschrieben wurde, welcher oberhalb von 4 GPa sättigt. Da die größte Kompressibilität von ZrSiTe senkrecht zu den Schichten ist, kommt es zwischen 0 und 7 GPa zu einer starken Verminderung des c/a -Verhältnisses [siehe Abb. 4.14(c)] und gleichzeitig ist eine Änderungen in der Hybridisierung der Orbitale zu erwarten [vergleiche Abb. 4.1(c)]. Da es im gesamten gemessenen Druckbereich zu keiner Änderung der Kristallsymmetrie kommt, schreiben wir die Änderungen im Raman Spektrum und die Anomalien in den optischen Messungen bei 4 GPa einem Lifshitz-Übergang mit Änderungen in der elektronischen Bandstruktur nahe E_F zu. In der Tat beobachten wir starke Änderungen in der elektronischen Bandstruktur und Fermifläche von ZrSiTe bei ≈ 4 GPa in unseren DFT Rechnungen und insbesondere das Unterbrechen der Säulen in der Fermifläche ist ein Paradebeispiel für einen klassischen Lifshitz-Übergang (siehe Kapitel 2.5) [63]. Der Wendepunkt in der Druckabhängigkeit der A_{1g}^1 *rigid layer* Phononmode bei ≈ 7 GPa, gefolgt von einem druckinduzierten Aufweichen zusammen mit einer starken Erhöhung der Linienbreite deuten auf einen zweiten Phasenübergang hin. Gleichzeitig treten auch hier sowohl weitere Anomalien in den optischen Eigenschaften, als auch drastische Änderungen in der Topologie der Fermifläche auf, was insgesamt starke Indizien für einen zweiten Lifshitz-Übergang sind.

Vor Kurzem wurde ein temperaturinduzierter Lifshitz-Übergang in dem geschichteten, topologischen Material ZrTe_5 beobachtet [143, 144]. Es wurde spekuliert, dass dieser Übergang von Variationen in der Zwischenschichtwechselwirkung durch die Temperatur induziert wird, was unsere Hochdruckmessungen an ZrSiTe nun bestärken. Außerdem finden aktuelle DFT-Rechnungen von ZrSiS unter Druck- und

Zugbelastung, wie bereits am Anfang von Kapitel 4.3 erwähnt wurde, interessanterweise unter Zugbelastung Anzeichen für zwei elektronische Phasenübergänge bei -1.3 und -3.4 GPa [136]. Bei diesen Phasenübergängen ändert sich jeweils die Topologie der Fermifläche, weshalb sie als Lifshitz-Übergänge identifiziert wurden. Nun bedeutet Zugbelastung in diesem Kontext eine Vergrößerung des c Gitterparameters und damit eine Erhöhung des c/a Verhältnisses von ZrSiS in Richtung dem von ZrSiTe. In unserer Studie untersuchen wir genau den gegenteiligen Sachverhalt, die Verringerung des c/a Verhältnisses von ZrSiTe durch externen Druck in Richtung dem von ZrSiS und beobachten ebenfalls zwei Lifshitz-Übergänge. Unsere Experimente stimmen demnach mit den Rechnungen in Ref. [136] gut überein.

Unsere Ergebnisse zeigen außerdem auf, dass in ZrSiTe unter Druck manche elektronischen Bänder Richtung Fermienergie und andere von E_F weg schieben, was sowohl die intraband- als auch die interband-Übergänge beeinflusst. Ersteres manifestiert sich in starken Änderungen in $\omega_{p,D}$ [siehe Abb. 4.21(e)] und Letzteres in der Umverteilung von spektralem Gewicht über den gesamten Energiebereich (siehe Abb. 4.20). Außerdem treten zusätzliche Beiträge zu $\epsilon_1(\omega)$ im Bereich höherer Energien ($\geq 7000 \text{ cm}^{-1}$) auf, was den Nulldurchgang von $\epsilon_1(\omega)$ zu niedrigeren Energien verschiebt und deshalb $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ über den gesamten gemessenen Bereich reduziert (siehe Abb. 4.19). Da dieses Verhalten unterschiedlich zur Druckentwicklung von $\omega_{p,D}$ ist, deutet es auf eine Änderung der Abschirmung ϵ_∞ unter Druck hin. Es ist wichtig, dass für alle Drücke das Profil der optischen Leitfähigkeit von ZrSiTe das von ZrSiS nicht widerspiegelt, obwohl die Bandstruktur und Fermifläche von ZrSiTe bei hohen Drücken und ZrSiS bei Normaldruck starke Ähnlichkeiten zeigen (siehe Abb. 4.22). Insbesondere wird die U Form der optischen Leitfähigkeit, welche charakteristisch für ZrXY Verbindungen ist (siehe Kapitel 4.2.2), für ZrSiTe bei keinem Druck beobachtet. Dementsprechend scheint ZrSiTe unter Druck hinsichtlich seiner elektronischen Struktur dennoch unterschiedlich von ZrSiS unter Normaldruck zu sein, obwohl sie ein vergleichbares c/a Verhältnis aufweisen. Dies könnte an den zusätzlichen Te d -Orbitalen liegen, die bei Schwefel nicht vorliegen, oder im Zusammenhang mit den vorher erwähnten Lifshitz-Übergängen stehen. Andererseits bietet die Anwendung von hohem Druck auf ZrSiTe die Möglichkeit Eigenschaften der *nodal line* in ZrXY Verbindungen ohne den Einfluss des nichtsymmorphen Dirac Zustands zu studieren, ähnlich wie ZrSiS aber mit erhöhter Spin-Bahn Wechselwirkung in ZrSiTe.

Insgesamt betonen auch die Ergebnisse unserer Hochdruckstudien die Bedeutung der Zwischenschichtwechselwirkung für die elektronischen Eigenschaften der ZrXY Familie. Darüberhinaus zeigen sie, dass geschichtete, topologische Materialien an-

fällig für Lifshitz-Übergänge angetrieben durch die druckinduzierte Erhöhung der Zwischenschichtwechselwirkung sind.

Kapitel 5

Physikalische Eigenschaften von WTe_2

Das vorliegende Kapitel behandelt das geschichtete Übergangsmetallchalkogen WTe_2 . Ich werde zunächst kurz auf die Kristallstruktur und dann auf die aus der Literatur bekannten elektronischen Eigenschaften eingehen. WTe_2 ist ein hervorragendes Material unter den Übergangsmetallchalkogeniden, da es sehr besondere elektronische Eigenschaften aufweist, darunter auch einen extrem hohen Magnetowiderstand (XMR). Außerdem wurde es als Material identifiziert, das die neuartigen Weyl Fermionen vom Typ-II als Quasiteilchen enthält. Unter extremen Bedingungen zeigt WTe_2 weitere interessante elektronische Eigenschaften, da es unter Druck zu einem Supraleiter mit domförmiger Abhängigkeit der kritischen Temperatur T_c vom externen Druck wird. Ich stelle meine Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften von WTe_2 unter Druck bei Raumtemperatur vor, die bereits veröffentlicht sind [25], und gebe einen Ausblick auf vorläufige Daten zu den optischen Eigenschaften von WTe_2 bei tiefen Temperaturen unter Druck.

5.1 Kristallstruktur von WTe_2

Die korrekte Kristallstruktur von WTe_2 wurde 1966 bestimmt [145] und der CdI_2 Struktur mit der Raumgruppe $\text{Pnm}2_1$ zugeordnet. Es handelt sich um einen Schichtkristall mit Te-W-Te Schichten, wie in Abb. 5.1(a) dargestellt ist. Dabei sind in WTe_2 zwei aufeinanderfolgende Schichten um 180° gegeneinander gedreht, was zu einer W- Te_6 oktaedrischen Koordination führt [146]. In einer neueren Nomenklatur bezeichnet man diese Struktur als T_d Phase, die eine nicht-zentrosymmetrische, orthorhombische Symmetrie aufweist. Die Oktaeder der Te Atome sind dabei verzerrt

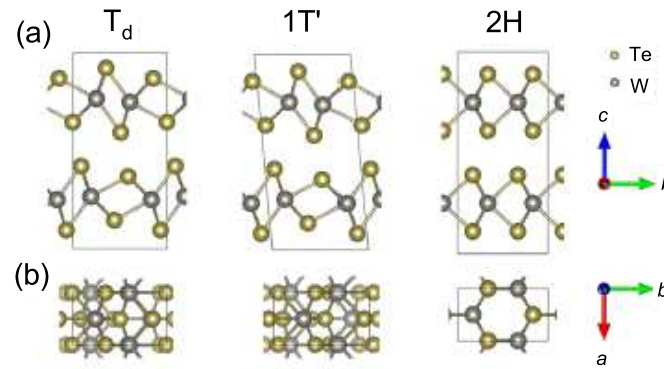


Abbildung 5.1: (a), (b) Schematische Repräsentationen der T_d , $1T'$ und $2H$ Kristallstruktur von WTe_2 entlang der a bzw. c Achse. Um $2H$ mit T_d und $1T'$ vergleichen zu können, wurde das hexagonale $2H$ Gitter zu einem orthorhombischen durch Bildung einer $1 \times \sqrt{3}$ Superzelle in der xy Ebene konvertiert. (Angelehnt an [146])

und die Asymmetrie der Positionen der W Atome führt zu Metall-Metall Bindungen und zur Ausbildung von eindimensionalen Zickzack-Ketten von W Atomen entlang der a -Achse [147, 148]. Diese eindimensionale Unterstruktur im WTe_2 Gitter ist verantwortlich für anisotrope Effekte in WTe_2 [149].

Im Gegensatz zur T_d Struktur sind bei Übergangsmetalldichalkogeniden häufig die $1T'$ und die $2H$ Phase anzutreffen (siehe Abb. 5.1). Die $2H$ Struktur ist eine unverzerrte, trigonal prismatische Struktur mit einem hexagonalen Gitter in der Projektion der ab -Ebene (siehe Abb. 5.1(b) rechts). Die $1T'$ Struktur besitzt zentrosymmetrische, monokline Symmetrie und geht aus der T_d Phase durch eine Scherspannung hervor, die das Inversionszentrum erzeugt. Die Schichten der T_d und $1T'$ Phase zeigen eine wellige Oberflächenstruktur, während die $2H$ Struktur nur flache Schichten enthält.

5.2 Elektronische Eigenschaften von WTe_2

WTe_2 gehört zu den Übergangsmetalldichalkogeniden welche wegen ihrer besonderen elektronischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit erhalten [150, 151, 152]. Erst kürzlich wurde in WTe_2 ein nichtlinearer anormaler Hall-Effekt entdeckt, obwohl es ein nicht-magnetisches Material ist [153, 154]. Außerdem zeigt es als ein Halbleiter Ferroelektrizität bei Raumtemperatur [155], sowie einen für einen Halbleiter untypischen und unkonventionellen Nernst-Effekt[156]. Unter Abkühlung zeigt

WTe₂ einen klassischen Lifshitz-Übergang bei ca. 160 K [157, 158] und einen topologischen Lifshitz-Übergang bei ca. 70 K [158, 159] [siehe Abb. 5.2(e)]. Zu seinen meist untersuchten Eigenschaften zählen zweifelsohne die besonderen Magnetotransporteigenschaften von WTe₂ und die Existenz von Typ-II Weyl Fermionen in seiner Bandstruktur, worauf ich in den nächsten beiden Abschnitten genauer eingehen werde.

5.2.1 Extrem hoher Magnetowiderstand

Ali et al. [160] entdeckten 2014 den extrem hohen Magnetowiderstand (XMR) im Halbmetall WTe₂, der bis zu 13 Millionen Prozent bei Feldern von 60 T erreicht, wobei sich selbst bei diesen hohen Feldern keine Anzeichen für eine Sättigung zeigen [siehe Abb. 5.2(a)]. Das ist umso erstaunlicher, da der normale Magnetowiderstand in Metallen ziemlich schwach ist und es nur in magnetischen dünnen Filmen und manganbasierten Perovskiten zu einem riesigen [162] bzw. kolossalen [163] Magnetowiderstand kommt. Perfekte Kompensation von elektronartigen und lochartigen Ladungsträgern wird als Ursache für den XMR Effekt gehandelt [160], was sowohl theoretisch [164] als auch experimentell [165, 166, 167, 168] bestätigt wurde. Ein einfaches zwei-Bänder Transport Modell sagt aber für ein perfekt kompensiertes Material einen linearen Hall-Widerstand ρ_{xy} voraus, der bei WTe₂ bei höheren Feldern und tiefen Temperaturen aber klar nichtlinear ist [158, 169]. Das legt nahe, dass für den XMR Effekt eine annähernde, im Gegensatz zur oft genannten perfekten, Kompensation von Elektronen und Löchern ausreicht. Alternativ wurden auch Erklärungsmöglichkeiten basierend auf der starken Spin-Bahn Wechselwirkung in WTe₂ vorgeschlagen [170, 171]. Andererseits wurde der XMR Effekt zuvor bereits in halbmetallischen Bismuth [172] und Graphen [173] beobachtet und über eine resonante Elektron-Loch Kompensation erklärt. Da diese Resonanz bei höheren Magnetfeldern für Graphen wegfällt, kommt es zur Sättigung des Magnetowiderstands.

Wie im nächsten Abschnitt besprochen wird, zählt WTe₂ zu den Weyl Halbmetallen und interessanterweise wurde ein nicht-sättigender Magnetowiderstand auch bei anderen Dirac [174] und Weyl [175, 176] Halbmetallen beobachtet. Allerdings zeigt sich bei topologischen Halbmetallen in der Regel ein mit ansteigendem Magnetfeld linearer Magnetowiderstand, da die Elektronen aufgrund einer relativistischen Erhaltungsgröße, der Chiralität, vor Rückstreuung geschützt sind. Ein linearer Magnetowiderstand wurde bei WTe₂ ebenfalls beobachtet, allerdings ist dieser bei Normalbedingungen von dem quadratischen XMR Effekt überdeckt und er tritt erst

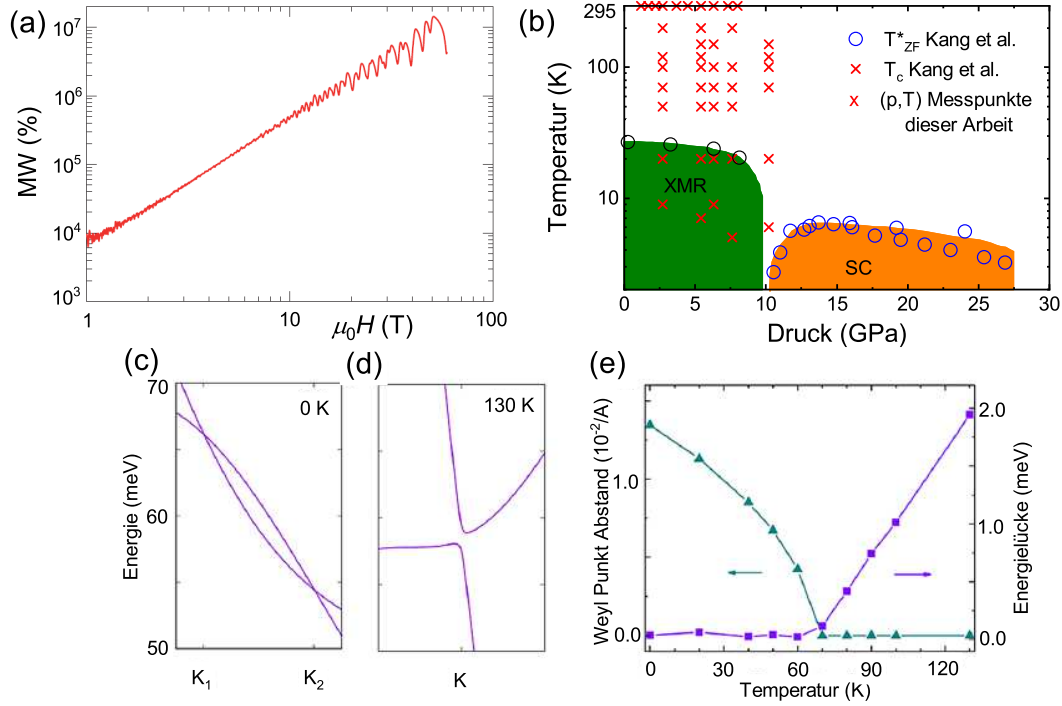


Abbildung 5.2: (a) Magnetowiderstand (MW) in WTe_2 bis zu 60 T bei 0.53 K gemessen von Ali et al., was den XMR Effekt von bis zu 13 Millionen Prozent ohne erkennbare Sättigung zeigt. (Aus dem Englischen nach [160]) (b) Phasendiagramm von WTe_2 von Kang et al., das die XMR Phase und die domförmige Supraleitung (SC) zeigt, sowie die (p, T) Messpunkte dieser Arbeit (rote Kreuze). (Angelehnt an [161]) (c) Ausschnitt aus der theoretischen Bandstruktur von WTe_2 berechnet von Lv et al. aus den Gitterkonstanten bei 0 K. Die zwei Kreuzungspunkte K_1 und K_2 sind die zwei Weyl Typ-II Punkte. (d) Das Gleiche wie in (c) aber berechnet aus den Gitterkonstanten bei 130 K. Eine kleine Energielücke erscheint und es gibt keine Weyl Punkte. (e) Von Lv et al. berechnete Temperaturabhängigkeit des Abstandes der Weyl Punkte und der Energielücke von WTe_2 bei verschiedenen Temperaturen von 0 bis 130 K. (Aus dem Englischen nach [159])

bei höheren Drücken isoliert auf [167].

5.2.2 Weyl Halbmetall Typ-II

Es wurde theoretisch vorhergesagt, dass WTe_2 neuartige fermionische Weyl Typ-II Zustände beherbergt [34], wobei sich die Weyl Punkte bei höheren Temperaturen annihilieren [siehe Abb. 5.2(c)-(e)] [159]. Experimentelle Hinweise deuten auf die Existenz topologischer Fermi-Bogen-Oberflächenzustände in der mit ARPES gemessenen Bandstruktur hin [177, 112, 178]. Allerdings wurde in einer anderen Studie vorgeschlagen, dass die gemessenen Oberflächenzustände auch trivial sein könnten [179]. Für einen Nachweis, dass die Oberflächenzustände aufgrund von Weyl Physik Zustände kommen, muss neben der Messung der Fermi-Bögen auch ihre Verbindung zu den Projektionen der Weyl Punkte auf die Oberfläche sichergestellt werden. Erst weitere Untersuchungen lieferten überzeugende Hinweise für die tatsächliche Weyl Typ-II Natur von WTe_2 , nämlich ARPES [180], Transport [181, 159] und Quasipartikel-Interferenz [182] Messungen. Die Typ-II Weyl Punkte existieren an der Grenze zwischen *electron pockets* und *hole pockets* in WTe_2 [vergleiche Abb. 2.2(d)] und resultieren in Fermi-Bögen mit extrem hoher elektronischer Mobilität. Die Weyl Punkte in WTe_2 liegen oberhalb des chemischen Potentials [34], weshalb sie nicht durch ARPES Messungen beobachtet werden können, höchstens durch Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie [183]. Trotzdem können ARPES Messungen die nichttrivialen Fermi-Bögen verfolgen und ihre Verbindung mit den *electron pockets* und *hole pockets* auf der (001) Ebene nachweisen [180]. Die Anomalien im Magneto-Transport von WTe_2 könnten ebenso mit seiner Weyl Physik zusammenhängen [184, 185]. Außerdem wurde in WTe_2 ein ultraschneller Symmetrie-Schalter realisiert, wobei der durch Terahertzstrahlung induzierte, strukturelle Phasenübergang von T_d zu $1T'$ und die damit verbundene Änderung des topologischen Weyl Zustandes ausgenutzt wird [186]. Der dort ausgenutzte Phasenübergang ist ähnlich wie der in Abb. 2.4(b) dargestellte, jedoch liegt hier kein Lifshitz-Übergang vor, da die Änderung der Topologie der Fermifläche und des topologisch-elektronischen Zustands von einer Änderung der Kristallsymmetrie induziert wird.

5.3 WTe_2 unter externem Druck

Unter externem Druck ist, wie gesagt, die Supraleitung von WTe_2 besonders interessant. Hier stelle ich zuerst die vorhandene Literatur dazu vor. Danach arbeite

ich meine Ergebnisse zu WTe_2 unter Druck bei Raumtemperatur aus [25], wie auch vorläufige Ergebnisse bei tiefen Temperaturen unter Druck. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass ich keine Supraleitung beobachte, was schon aus dem Phasendiagramm von Abb. 5.2(b) zu vermuten ist.

5.3.1 Druckinduzierte Supraleitung

Am Ende von Abschnitt 5.2.1 habe ich bereits das Auftreten eines isolierten linearen Magnetowiderstands unter externem Druck erwähnt, welcher aufgrund der Unterdrückung des quadratischen XMR Effekts mit steigendem Druck auftritt. Interessanterweise geht damit auch die Ausbildung eines supraleitenden Zustands in WTe_2 unter Druck einher. In 2015 entdeckten zwei Gruppen unabhängig voneinander Supraleitung in WTe_2 [161, 187]. Kang et al. [161] beobachteten den graduellen Rückgang des (quadratischen) XMR Effekts mit steigendem Druck, welcher bei 10.5 GPa verschwindet und wo die Supraleitung einsetzt. Die kritische Temperatur T_c steigt mit steigendem Druck rasch an und erreicht bei 13 GPa ein Maximum und nimmt danach wieder ab, was zu einem domförmigen Phasendiagramm führt [siehe Abb. 5.2(b)], ähnlich wie bei der Schwesterverbindung MoTe_2 [188]. Es wurde dort kein struktureller Phasenübergang unter Druck beobachtet, jedoch wurde aufgrund des Vorzeichenwechsels der Hall-Konstante R_H auf einen elektronischen Lifshitz-Übergang geschlossen. Pan et al. beobachteten das Einsetzen der Supraleitung bereits bei einem kritischen Druck von 2.5 GPa, wobei sich ebenfalls ein domförmiges Phasendiagramm zeigt, welches bei 16.8 GPa ein maximales T_c von 7 K erreicht. Theoretische DFT Rechnungen zeigen einen starken Anstieg der Zustandsdichte am Ferminiveau $N(E_F)$ der mit der Ausbildung von Supraleitung einhergeht und mit steigendem Druck zunimmt, sowie ebenfalls das Auftreten von zusätzlichen *fermi pockets* bei höheren Drücken, sprich einen Lifshitz-Übergang. Inzwischen konnten jedoch drei weitere experimentelle Studien einen strukturellen Phasenübergang von WTe_2 unter Druck beobachten [189, 146, 190]. Zhou et al. [189] benutzten XRD und Raman Messungen, um einen Phasenübergang von der T_d -Struktur zu $1T'$ - WTe_2 mit einem breiten Übergangsbereich von 6.0 bis 15.5 GPa nachzuweisen. Sie fanden interessanterweise Supraleitung in beiden Polytypen. Lu et al. [146] benutzten die gleichen experimentellen Methoden, unterstützt von *ab initio* Rechnungen, und identifizierten den gleichen strukturellen Phasenübergang bei 4-5 GPa bis 11 GPa und schlugen vor, dass Supraleitung in Ref. [187] aus der Hochdruck- $1T'$ Phase entsteht. Schließlich beobachteten Xia et al. [190] in der vertikalen Raman Antwort

ebenfalls solch einen strukturellen Phasenübergang bei 8-10 GPa und haben ihn mit dem Auftreten von Supraleitung in Ref. [161] in Verbindung gebracht. Allerdings muss man insgesamt die unterschiedlichen Drücke an denen Supraleitung beobachtet wurde beachten, nämlich 2.5 [187], 4.0 [189] und 10.5 GPa [161], wie auch die unterschiedlichen Druckbereiche für den strukturellen Phasenübergang, nämlich 6-15.5 [189], 4-11 [146] und 8-10 GPa [190]. Die Unstimmigkeiten könnten mit den unterschiedlichen Druckmedien, die in den unterschiedlichen Studien benutzt wurden, zu tun haben, nämlich kein Druckmedium¹ [187], Daphne 7373 [189], NaCl [161], Argon and Neon [146] bzw. Methanol-Ethanol Mix [190]. Außerdem wurde gezeigt, dass die Kristallqualität einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von WTe₂ hat [191]. Inzwischen wurde der soeben besprochene strukturelle Phasenübergang von T_d zu 1T' ebenfalls temperaturabhängig bei einer Temperatur von ≈ 565 K beobachtet [192], wie es auch für die Schwesterverbindung MoTe₂ bei 250 K der Fall ist [193, 194].

5.3.2 Optische Eigenschaften bei Raumtemperatur unter Druck

WTe₂ Einkristalle wurden von unseren Kollaborateuren in der Arbeitsgruppe von Claudia Felser am MPI CPfS in Dresden mithilfe einer chemischen Gasphasentransportmethode mit TeCl₄ (Aldrich, 99%) als Transportadditiv aus polykristallinen WTe₂ gewachsen, wobei die evakuierten Glasampullen für mehrere Tage in einem zwei-Zonen Ofen in einem Temperaturgradienten von 900 °C (T₁) zu 800 °C (T₂) geheizt wurden. Nach der Reaktion wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und in Wasser abgeschreckt. Die 0.5-1 mm großen, plättchenförmigen Kristalle wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie am MPI charakterisiert. Alle Kristalle wurden frisch gespalten und zugeschnitten, bevor ich sie in die DAC geladen habe. Quasihydrostatisches CsI diente wie bei allen Hochdruckmessungen (außer den XRD Messungen aus Kapitel 4.3.1) als PTM.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen druckabhängigen Reflexionsspektren R_{PDG} von WTe₂ unter Raumtemperatur sind in Abb. 5.3(a) dargestellt. Die Reflexion bei niedrigstem Druck (1.2 GPa) fällt ziemlich schnell von ≈ 0.75 bei der geringsten gemessenen Wellenzahl (300 cm⁻¹) auf ≈ 0.3 bei 1500 cm⁻¹ ab. Oberhalb von 1500 cm⁻¹ nimmt die Reflexion monoton ab und erreicht ca. 0.18 bei der höchsten gemessenen Wellenzahl (16000 cm⁻¹). Ein paar Unregelmäßigkeiten bei dazwischen-

¹Normalerweise werden Messungen ohne Druckmedium als unter uniaxialem Druck angenommen, während Messungen mit Druckmedium als quasihydrostatisch angesehen werden [187].

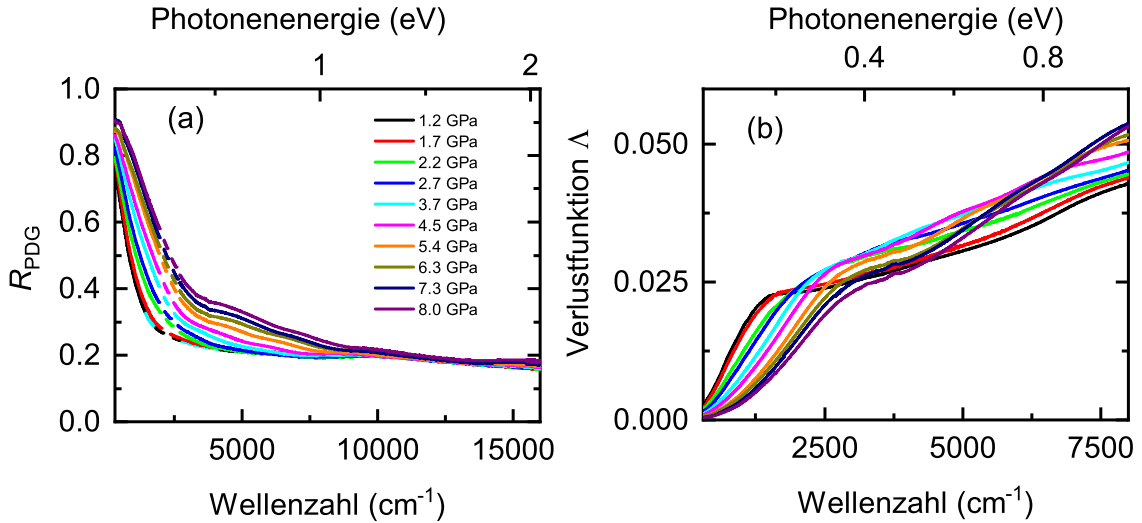


Abbildung 5.3: (a) Reflexion an der Proben-Diamant-Grenzfläche R_{PDG} (Aus dem Englischen nach [25]) und (b) Verlustfunktion Λ von WTe_2 als Funktion der Wellenzahl für unterschiedliche Drücke bei Raumtemperatur. (Aus dem Englischen nach [25])

liegenden Frequenzen signalisieren das Vorkommen von interband-Übergängen. Der Abfall der Reflexion entspricht der Plasmakante, welche bei tiefen Temperaturen stärker ausgeprägt ist [195] (vergleiche Abb. 5.8). Da die Plasmakante bei Raumtemperatur und unter Druck ziemlich breit ist, erscheint in der Verlustfunktion keine klare Plasmonmode [siehe Abb. 5.3(b) und Abb. C.3]. Stattdessen steigt die Verlustfunktion bis ca. 1600 cm^{-1} stark an und erreicht ein Plateau, nachdem sie weiter, aber schwächer ansteigt. Mit Erhöhung des Drucks erhöht sich die gesamte Reflexion, wobei der Anstieg bei niedrigen Energien größer ist, verglichen mit dem Anstieg bei höheren Energien. Das deutet auf die Zunahme des metallischen Charakters hin, was für Halbmetalle unter Druck erwartet wird. Die in den Reflexionsspektren bei der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ gelegene Plasmakante schiebt von 1005 cm^{-1} bei 1.2 GPa quasi linear mit steigenden Druck bis 3360 cm^{-1} bei 7.3 GPa², was anhand des Nulldurchgangs der dielektrischen Funktion ϵ_1 in Abb. 5.4(b) beobachtet werden kann. Oberhalb von 4.5 GPa erscheint eine Schulter bei ca. 4500 cm^{-1} im Reflexionsspektrum.

Die in Abb. 5.4(a) gezeigte optische Leitfähigkeit erlaubt einen detaillierteren Blick auf die optischen Eigenschaften von WTe_2 unter Druck. Bei 1.2 GPa kann

²Bei 8.0 GPa springt $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ plötzlich über 6000 cm^{-1} , da die Anregung bei 4500 cm^{-1} in $\epsilon_1(\omega)$ ins Negative rutscht.

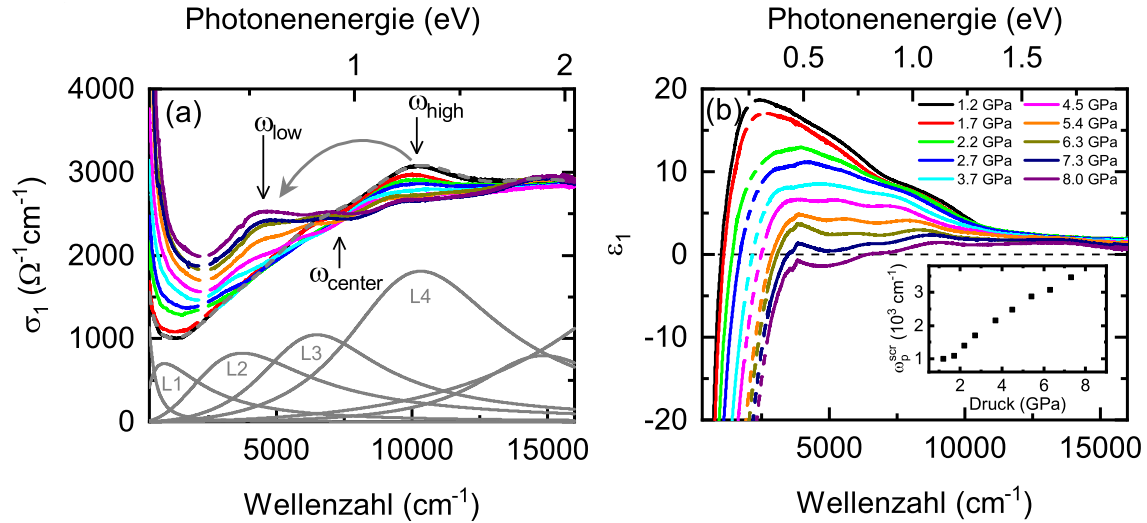


Abbildung 5.4: (a) Optische Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ und (b) dielektrische Funktion $\epsilon_1(\omega)$ von WTe_2 als Funktion der Wellenzahl für unterschiedliche Drücke, erhalten aus den Reflexionsspektren unter Umgebungsbedingungen. Die graue, gestrichelte Linie in (a) markiert die Anpassung der optischen Leitfähigkeit bei 1.2 GPa zusammen mit dem Drude und den Lorentz Beiträgen als graue, durchgezogene Linien dargestellt. Der graue Pfeil illustriert den druckinduzierten Transfer von spektralem Gewicht. Einschub in (b): Druckabhängigkeit der abgeschirmten Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$. (Angelehnt an [25])

man bei niedrigen Wellenzahlen den Ausläufer eines kleinen Drude Beitrags erkennen, was konsistent mit den halbmimetallischen Eigenschaften von WTe_2 ist. Der Wert der optischen Leitfähigkeit bei der niedrigsten gemessenen Wellenzahl stimmt gut mit der Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\text{DC}} \approx 1050 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ von Ref. [196] überein. Oberhalb von 1500 cm^{-1} steigt die optische Leitfähigkeit fast linear bis zu einem Maximum bei ca. 10000 cm^{-1} an. Das lineare Verhalten kommt aufgrund der Summe von vielen Übergängen zwischen trivialen Bändern zustande [149] und sollte nicht den interband-Übergängen nahe den Weyl Punkten mit einer charakteristischen ω -linearen optischen Leitfähigkeit zugeschrieben werden [50]. Oberhalb von 10000 cm^{-1} fällt σ_1 erst leicht ab und bleibt dann konstant. Insgesamt ist die optische Leitfähigkeit bei 1.2 GPa konsistent mit den veröffentlichten Daten bei Umgebungsdruck [149, 195, 197]. Die interband-Übergänge treten zwischen mehreren elektronischen Bändern mit W-5d und Te-5p Charakter in der Nähe der Fermienergie E_F auf, inklusive Elektron- und Loch-Bänder entlang der Γ -X Richtung in der Brillouin Zone [187, 195]. Außerdem wurde basierend auf dem Vergleich von experimentellen

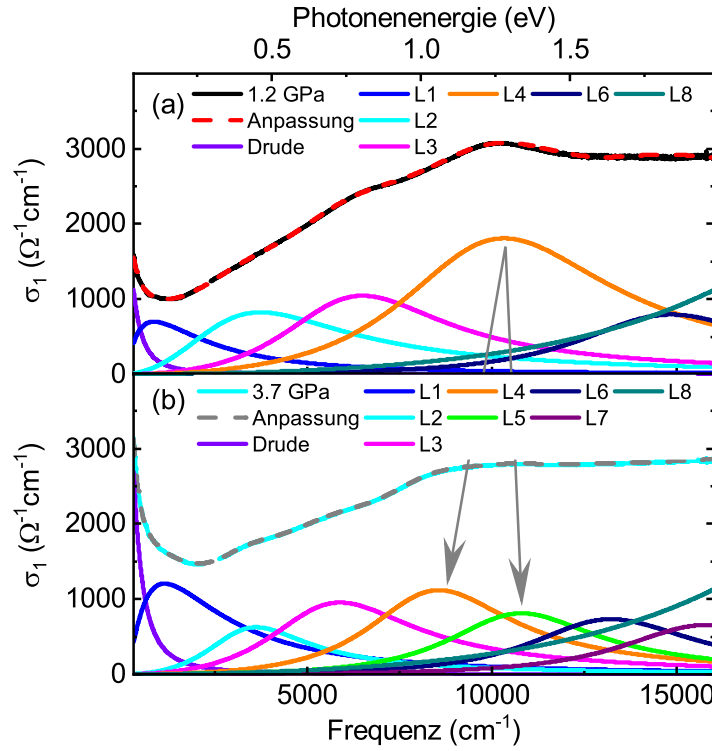


Abbildung 5.5: Spektrum der optischen Leitfähigkeit zusammen mit der Anpassung und den Beiträgen für (a) 1.2 GPa und (b) 3.7 GPa, was die unterschiedlichen Modelle illustriert, die nötig sind um die Daten unter- bzw. oberhalb von 2 GPa zu beschreiben. Die zwei grauen Pfeile deuten die Aufspaltung des Lorentz Beitrags L4 in die zwei Beiträge L4 und L5 oberhalb von 2 GPa an. (Aus dem Englischen nach [25])

und berechneten Leitfähigkeitsspektren auf eine schwache Elektronenkorrelation geschlossen [197]. Mit steigendem Druck nimmt σ_1 , wie die Reflexion, hauptsächlich im Bereich niedriger Wellenzahlen zu und es ist bereits hier ein deutlicher Transfer von spektralem Gewicht von hohen zu niedrigen Energien erkennbar [grauer Pfeil in Abb. 5.4(a)].

Für eine quantitative Analyse haben wir die Reflexion und die optische Leitfähigkeit simultan mit einem Drude-Lorentz Modell für die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ mit einem einzelnen Drude Beitrag und mehreren Lorentz Beiträgen angepasst nach:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{p,D}^2}{\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega} \quad , \quad (5.1)$$

mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Parametern, wobei j für den j -ten Lorentz Beitrag steht. Obwohl in Spektren der optischen Leitfähigkeit von WTe_2 in der Regel

zwei Drude Beiträge berücksichtigt werden [195, 149, 197], haben wir uns in unserer Analyse auf einen begrenzt, da unser Messbereich erst oberhalb von 300 cm^{-1} beginnt und die Streurate des zweiten Drude normalerweise kleiner ist. Die kleine Streurate und ihre Temperaturabhängigkeit, wie auch die schnelle Zunahme der effektiven Elektronenzahl des zweiten Drude Terms, wurden mit der Präsenz von Weyl-artigen Ladungsträgern erklärt [197]. Um die optische Leitfähigkeit bei niedrigen Energien angemessen beschreiben zu können, müssen wir neben dem Drude Term einen Lorentz Beitrag L1 bei ca. 850 cm^{-1} einfügen, was konsistent mit aktuellen Beobachtungen von Anregungen niedriger Energie in der Schwesterverbindung MoTe_2 ist [198] (Mehr dazu in Kapitel 5.3.3). Das Modell und seine Beiträge sind in Abb. 5.4(a) und Abb. 5.5(a) am Beispiel für das Spektrum bei 1.2 GPa dargestellt. Für Drücke oberhalb von 2 GPa ist dieses Modell nicht mehr ausreichend und es müssen weitere Lorentz Beiträge eingefügt werden, wie in Abb. 5.4(b) am Beispiel von 3.7 GPa gezeigt ist³. Laut Ref. [195] stammt der L1 Beitrag von direkten Übergängen zwischen elektronischen Bändern entlang Γ -X, die mit den *electron pockets* und *hole pockets* in Verbindung gebracht werden können. Es ist schwierig die Lorentz Beiträge bei höheren Energien spezifischen elektronischen Übergängen zuzuordnen, da WTe_2 sehr viele elektronische Bänder im Energiebereich $E_F \pm 1 \text{ eV}$ besitzt [195].

Interessanterweise steigt die optische Leitfähigkeit im Bereich der interband-Übergänge bei $800\text{-}7500 \text{ cm}^{-1}$ mit steigendem Druck drastisch an, während sie zwischen 7500 und 12500 cm^{-1} abnimmt [siehe Abb. 5.4(a)]. Oberhalb von 12500 cm^{-1} gibt es keine relevanten Änderungen unter Druck mehr. Wir notieren ebenfalls, dass sich das Profil der optischen Leitfähigkeit σ_1 bei 8.0 GPa im Vergleich zu 1.2 GPa drastisch geändert hat, mit einem nahezu konstanten Verhalten in einem breiten Wellenzahlbereich von 4000 bis 16000 cm^{-1} [siehe Abb. 5.4(a)]. Da σ_1 eng mit der JDOS über Gleichung 2.2 zusammenhängt, geben die beobachteten druckinduzierten Änderungen in σ_1 drastische Änderungen in der Bandstruktur wieder und können nicht durch das bloße Verschieben von Bändern erklärt werden. Insgesamt kann man einen klaren Transfer von spektralem Gewicht von hohen zu niedrigen Wellenzahlen unter Applikation von Druck beobachten. Zur Illustration plotten wir in Abb. 5.6(c) den Wert der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ bei den Wellenzahlen $\omega_{\text{low}}=4500 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{center}}=7500 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{high}}=10250 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion des Drucks, um den Transfer des spektralen Gewichts um die mittlere Wellenzahl ω_{center} zu bestätigen. Dabei

³Die Anpassungen von σ_1 von WTe_2 für alle gemessenen Drücke zusammen mit den Beiträgen befinden sich in Abb. C.1, als auch die Druckabhängigkeiten der Parameter in Abb. C.2, in Anhang C.1.

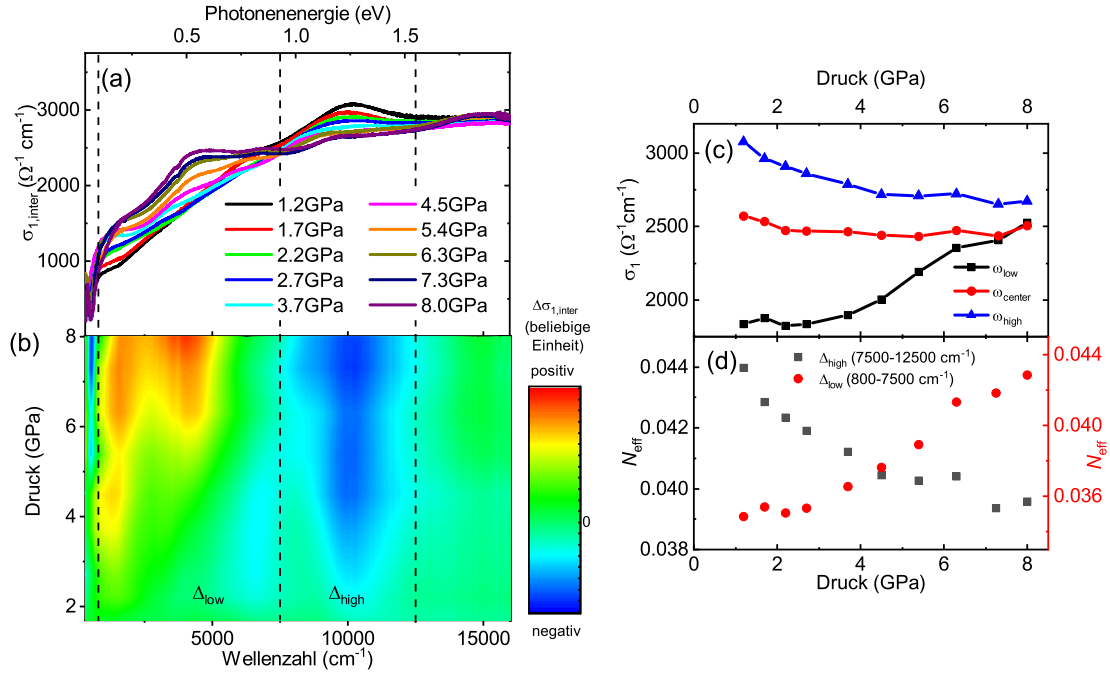


Abbildung 5.6: (a) Interband optische Leitfähigkeit $\sigma_{1,\text{inter}}$ für alle Drücke, erhalten durch Abzug des Drude Beitrags von der gesamten optischen Leitfähigkeit σ_1 . (b) Konturdiagramm der Differenzspektren $\Delta\sigma_{1,\text{inter}}$, wie im Text definiert. Horizontale, gestrichelte Linien markieren die Wellenzahlintervalle Δ_{low} (800-7500 cm^{-1}) und Δ_{high} (7500-12500 cm^{-1}). (Angelehnt an [25]) (c) Wert der Optischen Leitfähigkeit σ_1 von WTe_2 bei den Wellenzahlen $\omega_{\text{low}}=4500\text{cm}^{-1}$, $\omega_{\text{center}}=7500\text{cm}^{-1}$ und $\omega_{\text{high}}=12500\text{cm}^{-1}$ für alle gemessenen Drücke. (d) Effektive Elektronenzahl N_{eff} in den Wellenzahlintervallen Δ_{low} und Δ_{high} als Funktion des Drucks. (Angelehnt an [25])

formt sich nahezu ein isosbestischer Punkt, d.h. ein Punkt mit gleicher Absorption [199, 200]. Isosbestische Punkte wurden auch in der optischen Leitfähigkeit von stark korrelierten Materialien, wie den Kupraten $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [201] und den Molybdaten des Pyrochlor-Typs [202], entdeckt. Dort wurden sie jeweils im Zusammenhang eines Transfers von spektralem Gewicht von intraband- zu interband-Übergängen im Kontext eines Metall-Isolator-Übergangs vom Mott-Typ innerhalb des Hubbard-Modells diskutiert [203, 204]. Allerdings ist für WTe_2 eine derart stark korrelierte Elektronenphysik nicht relevant.

Um den Transfer des spektralen Gewichts bezüglich der interband-Übergänge weiter zu untersuchen, haben wir den Drude Beitrag von der optischen Leitfähigkeit für alle Drücke abgezogen. Die so erhaltenen interband-Beiträge der optischen

Leitfähigkeit $\sigma_{1,\text{inter}}$ zeigen wir in Abb. 5.6(a) für alle Drücke p . Um den Transfer des spektralen Gewichts besser zu illustrieren, haben wir die Differenzspektren $\Delta\sigma_{1,\text{inter}}$ nach $\Delta\sigma_{1,\text{inter}}(\omega, p) = \sigma_{1,\text{inter}}(\omega, p) - \sigma_{1,\text{inter}}(\omega, 1.2\text{GPa})$ berechnet. Das Konturdiagramm von $\Delta\sigma_{1,\text{inter}}$ ist in Abb. 5.6(b) dargestellt. Als Nächstes haben wir die effektive Elektronenzahl N_{eff} pro Atom, welche zur optischen Leitfähigkeit in einem Wellenzahlintervall beitragen, durch Analyse des spektralen Gewichts bestimmt. Dabei benutzen wir die Summenregel

$$N_{\text{eff}}(\omega_{\text{u}}, \omega_{\text{o}}) = \frac{2m_0}{\pi e^2 N} \int_{\omega_{\text{u}}}^{\omega_{\text{o}}} \sigma_1(\omega) d\omega \quad , \quad (5.2)$$

wobei ω_{u} und ω_{o} die untere bzw. obere Grenze des Wellenzahlintervalls darstellen, m_0 die Ruhemasse von freien Elektronen und $N=12$ die Anzahl der Atome in der Einheitszelle von WTe_2 [67]. Wir wählten die zwei Wellenzahlintervalle Δ_{low} (800-7500 cm^{-1}) und Δ_{high} (7500-12500 cm^{-1}) für unsere Berechnungen, da das niedrige Wellenzahlintervall dem Bereich um die Anregung L2 bei $\approx 4500 \text{ cm}^{-1}$ und unterhalb entspricht und das höhere Intervall hauptsächlich den Bereich der Anregungen L4/L5 bei $\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$ abdeckt. Die Druckabhängigkeit der effektiven Elektronenzahl, die diesen Wellenzahlintervallen entspricht, ist in Abb. 5.6(d) dargestellt. Während N_{eff} für Δ_{low} mit steigendem Druck ansteigt, nimmt N_{eff} für Δ_{high} um etwa den gleichen Betrag ab. Da $\sigma_1(\omega_{\text{center}})$, d.h. in der Region zwischen Δ_{low} und Δ_{high} , für alle Drücke in etwa konstant bleibt, schließt dieses Verhalten ein reines Verschieben der Übergänge aus.

Zusätzlich zu dem ausgeprägtem Transfer von spektralem Gewicht zwischen den interband-Übergängen, beobachten wir in Abb. 5.7(a) eine besondere Druckabhängigkeit der Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{\text{p,D}}$ aus den Anpassungen, die durch Gleichung 3.11 bestimmt ist. Bei 1.2 GPa beträgt die Plasmafrequenz $6396 \pm 205 \text{ cm}^{-1}$, was gut mit dem Literaturwert bei Normalbedingungen übereinstimmt [149]. Die Druckabhängigkeit von $\omega_{\text{p,D}}$ zeigt zwei Anomalien: Oberhalb von 2 GPa steigt $\omega_{\text{p,D}}$ signifikant an, was mit der erhöhten Metallizität von WTe_2 unter Druck konsistent ist [166, 187]. Neben dem Beginn des druckinduzierten Anstiegs bei $\approx 2 \text{ GPa}$, scheint es eine weitere Anomalie bei ca. 4.5 GPa in der Druckabhängigkeit von $\omega_{\text{p,D}}$ zu geben, nämlich eine kleine Stufe gefolgt von einer verringerten Steigung der Kurve.

Anomalien in der Druckabhängigkeit finden sich auch in anderen Anpassungsparametern. Um 2 GPa zeigen sowohl die Resonanzfrequenz ω_0 als auch die Oszillatorstärke Ω_j der Lorentz Beiträge bei niedrigen Energien L2 und L3 einen plötzlichen Abfall und sie fangen bei $\approx 4.5 \text{ GPa}$ wieder an anzusteigen, was in Abb. 5.7(b) bzw.

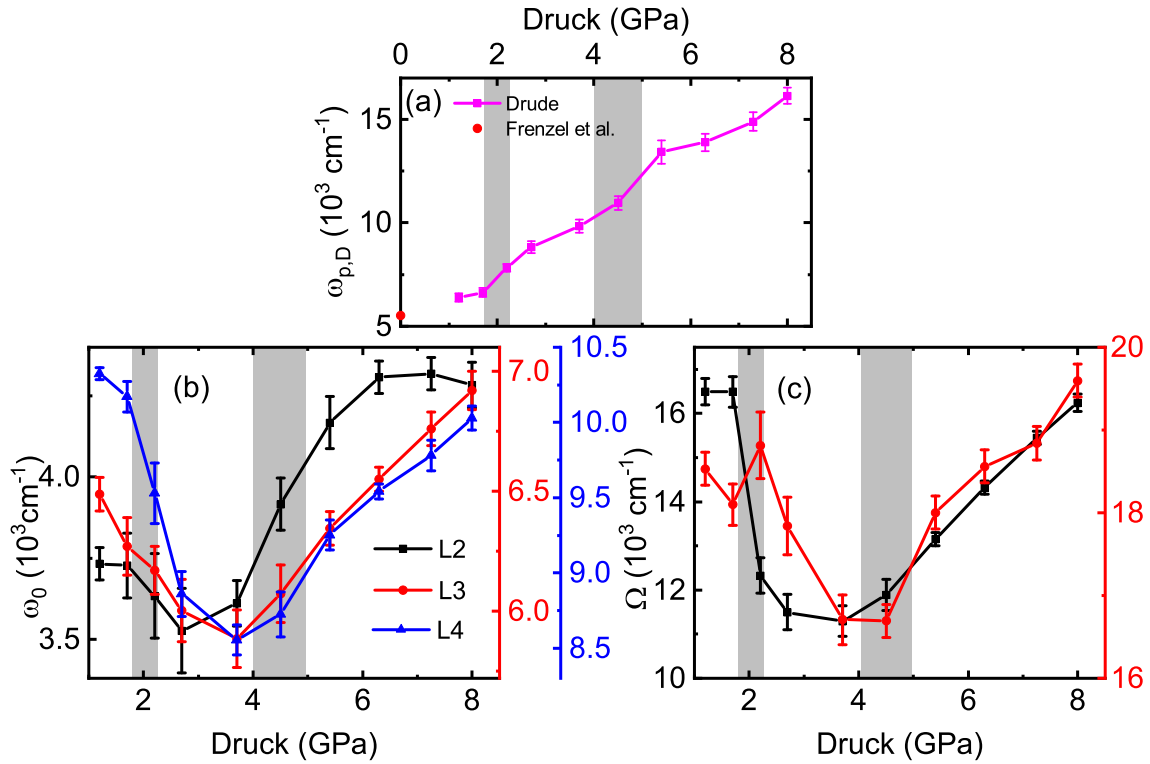


Abbildung 5.7: (a) Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{p,D}$, erhalten aus einer simultanen Anpassungen der Reflexion und optischen Leitfähigkeit als Funktion des Drucks. Der Wert von $\omega_{p,D}$ bei Normaldruck wurde von Frenzel et al. [149], als Durchschnitt der zwei dort gemessenen Polarisationen, entnommen. (Angelehnt an [25]) (b) Resonanzfrequenz ω_0 der interband-Beiträge L2 (schwarze Quadrate), L3 (rote Punkte) und L4 (blaue Dreiecke) als Funktion des Drucks. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten. (Angelehnt an [25]) (c) Oszillatorstärke Ω der interband-Beiträge L2 (schwarze Quadrate) und L3 (rote Punkte) als Funktion des Drucks. Man beachte die unterschiedlichen Ordinaten. (Angelehnt an [25]) Die vertikalen, grau schattierten Regionen markieren die kritischen Druckbereiche der Phasenübergänge, wie im Text erläutert wird.

(c) gezeigt ist. Außerdem spaltet bei ≈ 2 GPa der Beitrag L4 in zwei Komponenten L4 und L5 auf (siehe graue Pfeile in Abb. 5.5). Diese Aufspaltung ist verantwortlich für den Abfall der Resonanzfrequenz ω_0 von L4 in Abb. 5.7(b) und bei ≈ 4.5 GPa ist zusätzlich ein Wendepunkt, ähnlich wie für L2 und L3 zu sehen. Überdies zeigen einige Lorentzoszillatoren anomales Verhalten in ihrer Streurate Γ bei 2 und 4.5 GPa (siehe Abb. C.2 in Anhang C.1).

5.3.3 Optische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen unter Druck

Mithilfe des in Kapitel 3.3.2 besprochenen selbstgebauten Mikroskops ist es uns möglich den Druck auf die Probe simultan mit der Temperatur zu variieren. Es kann somit das (p,T) Phasendiagramm durchgemessen werden. So habe ich im Rahmen dieser Arbeit Temperaturserien bei den Drücken 2.7, 5.4, 6.3, 7.6 und 10.2 GPa aufgenommen. Alle aufgenommenen Messpunkte sind in Abb. 5.2(b) mit roten Kreuzen markiert. Die Reflexionsspektren und optischen Leitfähigkeiten dazu sind in Abb. 5.8 bzw. Abb. 5.10 jeweils in (b)-(f) dargestellt.

Aufgrund der am Ende von Kapitel 3.3.2 erwähnten Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur, ist es mit unserem Aufbau nicht möglich, Temperaturserien bei Umgebungsdruck aufzunehmen. Deshalb habe ich zum direkten Vergleich in Abb. 5.8(a) und Abb. 5.10(a) die Reflexion bzw. optische Leitfähigkeit von WTe₂ für verschiedene Temperaturen bei Umgebungsdruck extrahiert aus Ref. [195] hinzugefügt. In allen Reflexionsspektren ist zu erkennen, dass mit sinkender Temperatur die Plasmakante schärfer ausgeprägt ist. Dies wird auch durch die Verlustfunktion bestätigt, die in Abb. 5.9(a) bei 2.7 GPa sogar eine deutliche Plasmonmode für niedrige Temperaturen zeigt. Mit steigendem Druck wird diesem Effekt allerdings erwartungsgemäß entgegengewirkt und sowohl die Plasmakante in den Reflexionsspektren erscheint breiter, als auch die Plasmonmode in der Verlustfunktion ist für höhere Drücke weniger stark ausgeprägt und tritt ab 7.6 GPa selbst bei der niedrigsten Temperatur nicht mehr auf [siehe Abb. 5.9(a) und Abb. C.3 in Anhang C.2]. Bereits aus den Reflexionsspektren und insbesondere den Spektren der optischen Leitfähigkeit (siehe Abb. 5.10) wird deutlich, dass bei allen Drücken für niedrige Temperaturen neue Beiträge bei niedrigen Energien sichtbar werden, konsistent mit temperaturabhängigen optischen Daten bei Umgebungsdruck aus der Literatur [195, 149, 197]. Weiterhin kann aus den Literaturdaten in Abb. 5.8(a) und Abb. 5.10(a) entnommen werden, dass die optischen Eigenschaften von WTe₂ bei Umgebungsdruck oberhalb von ca.

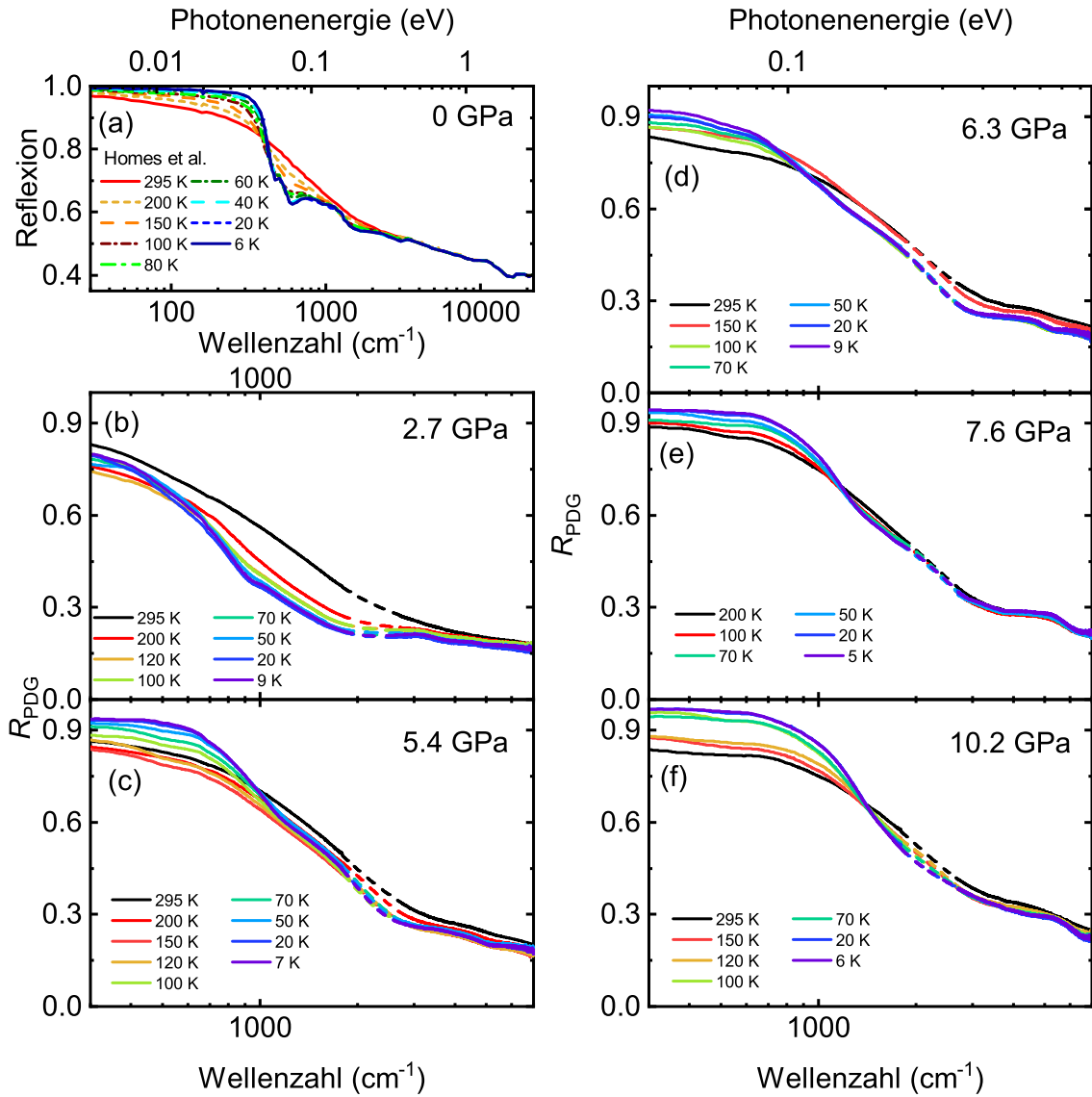


Abbildung 5.8: (a) Reflexion von WTe_2 bei Umgebungsdruck extrahiert aus Homes et al. [195]. Gemessene frequenzabhängige Reflexion an der Proben-Diamant-Grenzfläche R_{PDG} für verschiedene Temperaturen bei den Drücken (b) 2.7 GPa, (c) 5.4 GPa, (d) 6.3 GPa, (e) 7.6 GPa und (f) 10.2 GPa.

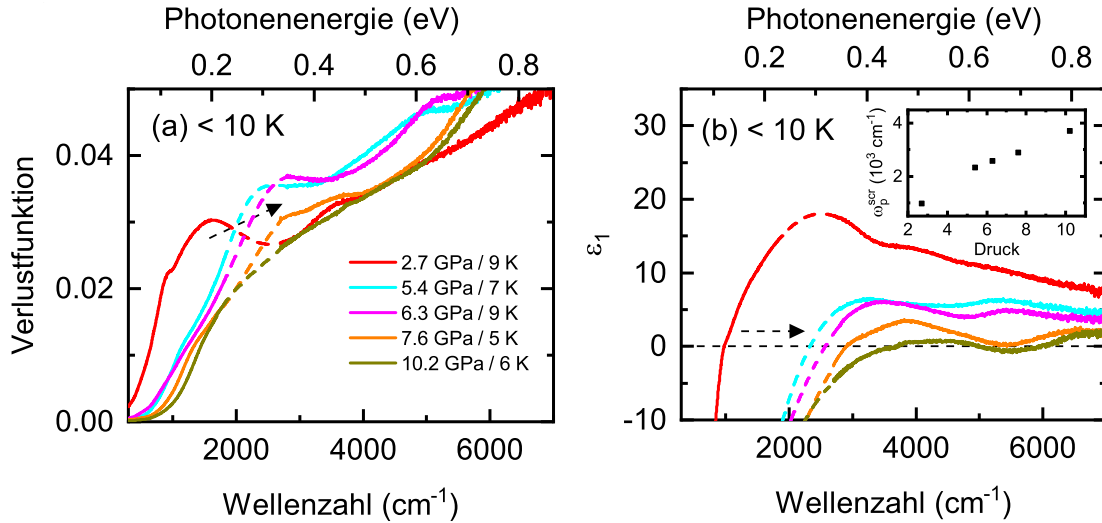


Abbildung 5.9: (a) Frequenzabhängige Verlustfunktion Λ bei niedrigster gemessener Temperatur (< 10 K) für verschiedene Drücke. (b) Frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ_1 bei niedrigster gemessener Temperatur (< 10 K) für verschiedene Drücke. Einschub: abgeschirmte Plasmafrequenz ω_p^{scr} in Abhängigkeit des Drucks.

4000 cm^{-1} temperaturunabhängig sind. Die Hochdruckdaten zeigen ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit für diese Wellenzahlen.

Betrachten wir die Temperaturabhängigkeiten der optischen Leitfähigkeiten genauer (Abb. 5.10), so erkennen wir, dass mit sinkender Temperatur der Drude Anteil für alle Drücke schmaler wird (konsistent mit der schärferen Plasmakante) und deshalb weitere interband-Beiträge im Energiebereich $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar werden. Diese Beiträge sind nun besonders interessant, da sie bei Raumtemperatur komplett abgeschirmt sind. Tatsächlich muss der L1 Beitrag aus Kapitel 5.3.2 für eine Anpassung schon bei Raumtemperatur berücksichtigt werden [siehe Abb. 5.4(a)], aber für tiefe Temperaturen ist er nun deutlich bereits im Gesamtspektrum σ_1 sichtbar [vergleiche Abb. 5.12(a)]. Die Druckabhängigkeiten der optischen Leitfähigkeit von WTe_2 für verschiedene Temperaturen sind in Abb. 5.11 zusammengefasst. Bei allen Temperaturen erkennt man das starke Anwachsen eines Beitrages um 4500 cm^{-1} , der, wie in Kapitel 5.3.2 besprochen wurde, in der Umverteilung des spektralen Gewichts der interband-Übergänge von hohen zu niedrigen Energien unter Druck beteiligt ist. Die Zunahme des Drude Beitrags unter Druck erkennt man nur für Temperaturen > 100 K, da er für niedrigere Temperaturen, wie oben besprochen, zu schmal wird und sich das spektrale Gewicht bei Energien außerhalb des gemessenen Bereichs ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) ansammelt. Dennoch steigt z.B. bei < 10 K die abgeschirmte

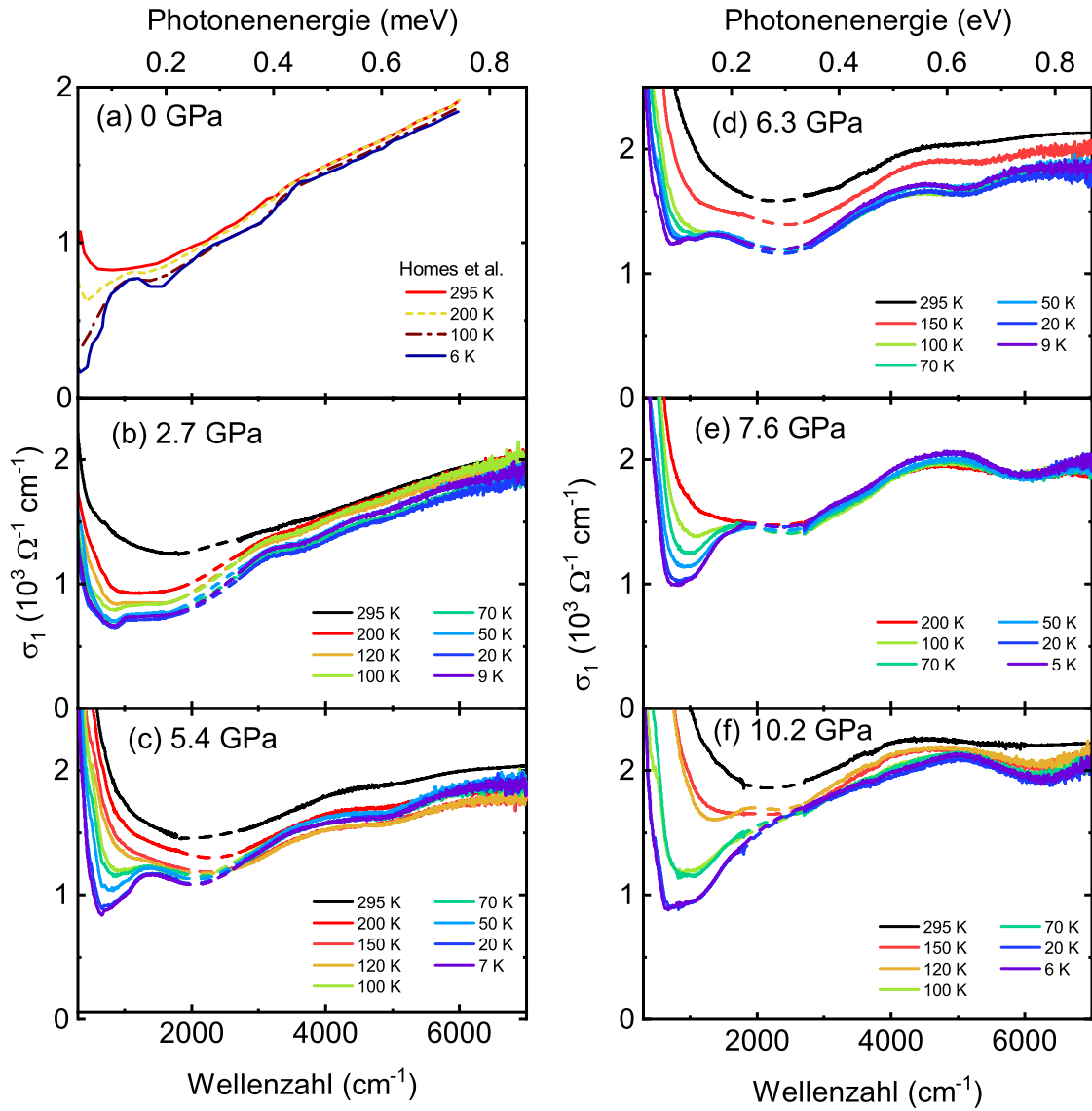


Abbildung 5.10: (a) Optische Leitfähigkeit von WTe_2 bei Umgebungsdruck extrahiert aus Homes et al. [195]. Frequenzabhängige optische Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen bei den Drücken (b) 2.7 GPa, (c) 5.4 GPa, (d) 6.3 GPa, (e) 7.6 GPa und (f) 10.2 GPa.

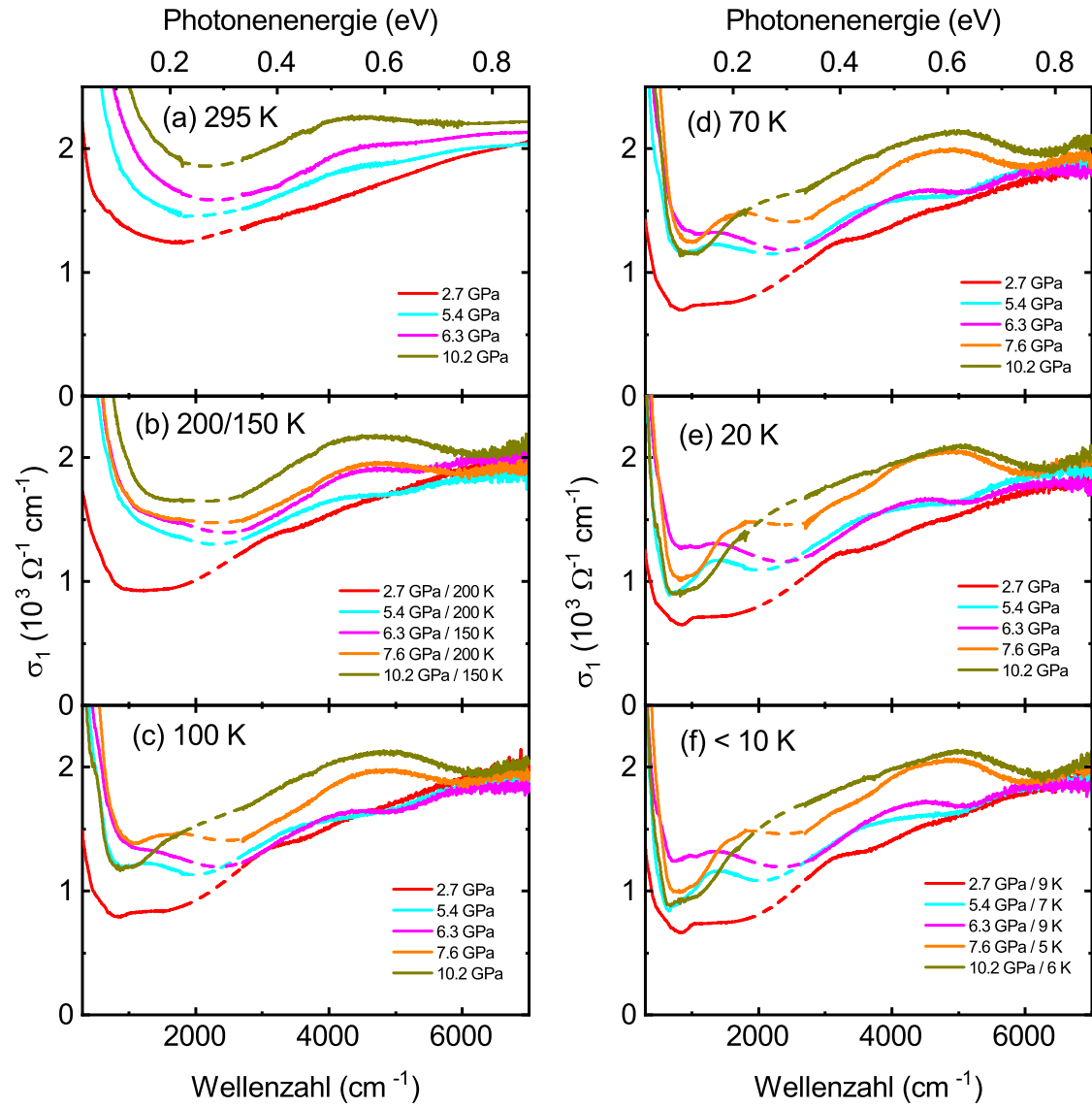


Abbildung 5.11: Frequenzabhängige optische Leitfähigkeit für verschiedene Drücke bei den Temperaturen (a) 295 K (b) 200/150 K, (c) 100 K, (d) 70 K, (e) 20 K und (f) < 10 K.

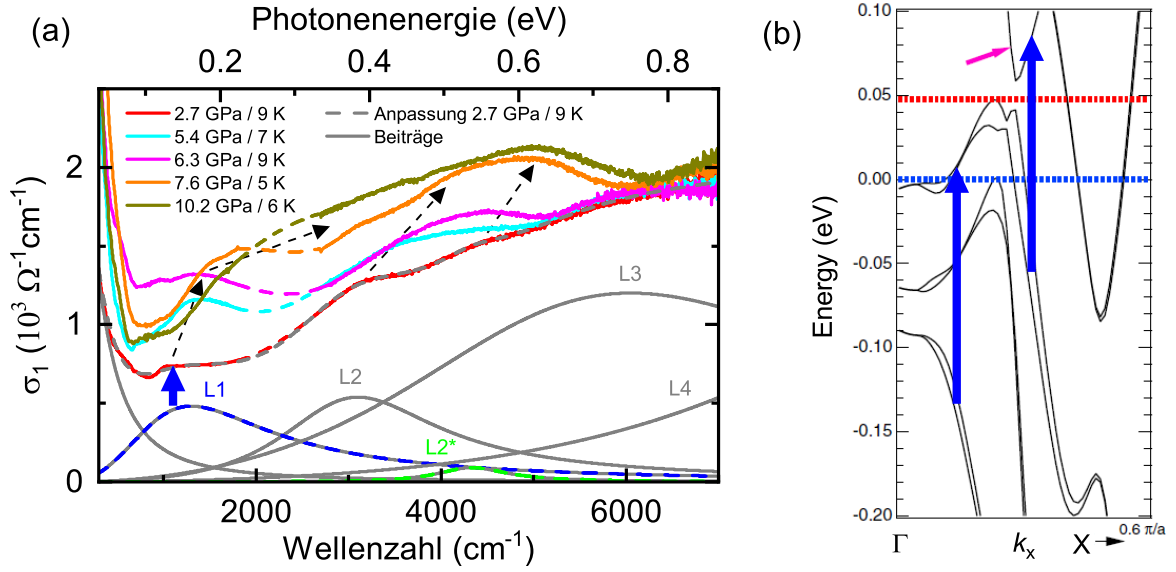


Abbildung 5.12: (a) Optische Leitfähigkeit bei niedrigster Temperatur (< 10 K) für verschiedene Drücke. Außerdem ist die Anpassung des Spektrums bei 2.7 GPa zusammen mit den Beiträgen gezeigt (grau gestrichelte bzw. graue Linien). Dabei sind die beiden bei niedrigen Temperaturen besser sichtbaren Beiträge L1 (blau gestrichelt) und L2* (grün gestrichelt) hervorgehoben. (b) Bandstruktur berechnet von Wu et al. entlang der Γ -X Linie mit Fermienergie bei Raumtemperatur (rote gestrichelte Linie) und tiefer Temperatur (blaue gestrichelte Linie) zusammen mit möglichen Übergängen für den L1 Beitrag markiert mit blauen Pfeilen. (Angelehnt an [177])

Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ linear von 980 cm^{-1} bei 2.7 GPa auf 3700 cm^{-1} bei 10.2 GPa an, wie man im Einschub von Abb. 5.9(b) erkennen kann⁴. Zur Wiederholung, die abgeschirmte Plasmafrequenz $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ ist über Gleichung 3.14 mit der Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{p,D}$ verbunden. Am deutlichsten ist für Temperaturen ≤ 100 K der L1 Beitrag bereits im Gesamtspektrum σ_1 bei ca. 1000 - 2000 cm^{-1} zu erkennen, der für höhere Drücke drastisch an spektralen Gewicht zunimmt und sich zu höheren Energien verschiebt. Dies ist in Abb. 5.12(a) nochmal für die niedrigste Temperatur genauer dargestellt, zusammen mit einer Anpassung des Spektrums bei 2.7 GPa, mit deren Hilfe ich diesen Sachverhalt genauer analysieren will.

Das Modell entspricht dabei dem aus Kapitel 5.3.2 mit einem zusätzlichen kleinen Beitrag L2*, der vermutlich aufgrund der niedrigeren Temperatur und der damit verbundenen niedrigeren Verbreiterung der Beiträge sichtbar ist. Für Drücke oberhalb

⁴Ähnliche Anstiege ergeben sich für $\omega_{p,D}^{\text{scr}}$ unter Druck bei den anderen Temperaturen.

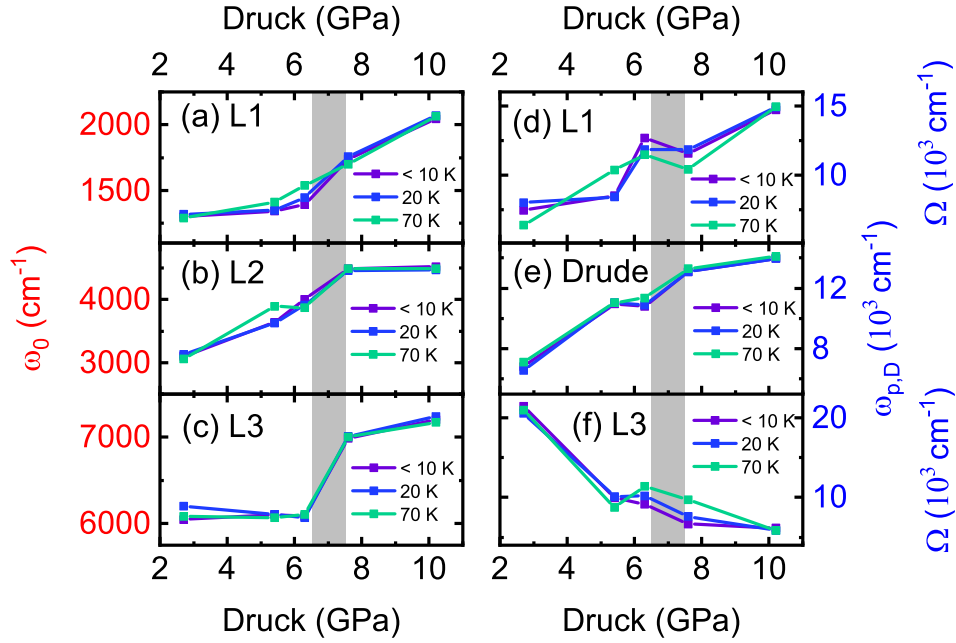


Abbildung 5.13: (a)-(c) Resonanzfrequenz ω_0 der Beiträge L1, L2 bzw. L3, (d) Oszillatorstärke Ω des Beitrages L1, (e) Plasmafrequenz des Drude Beitrages $\omega_{p,D}$ und (f) Oszillatorstärke Ω des Beitrages L3 bei niedrigster gemessener Temperatur (< 10 K), 20 K und 70 K in Abhängigkeit des Drucks. Die vertikalen, grau schattierten Regionen markieren den kritischen Druckbereich des strukturellen Phasenübergangs, wie im Text erläutert wird.

von 7 GPa muss ein weiterer zusätzlicher Beitrag L2** bei ca. 3000 cm^{-1} eingefügt werden, um die dort auftretende Schulter zu beschreiben (siehe Abb. C.5(d) und (e) in Anhang C.2). Insbesondere ist wie gesagt der L1 Beitrag bei niedrigeren Temperaturen durch den deutlich schmalere Drude Beitrag bereits im Gesamtspektrum σ_1 zu erkennen. Unsere optischen Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen bestätigen daher das in Kapitel 5.3.2 verwendete Lorentz-Modell für WTe_2 . In Abb. 5.12(b) sind mögliche Übergänge für den L1 Beitrag anhand des Energieunterschiedes und der Bandstruktur aus Ref. [177] dargestellt.

Abb. 5.13 zeigt die Druckabhängigkeiten ausgewählter Parameter der Anpassung jeweils für die niedrigste gemessene Temperatur (< 10 K), 20 K und 70 K⁵. Wie vorher erwähnt, gewinnt mit steigendem Druck der L1 Beitrag an Oszillatorstärke [Abb. 5.13(d)] und verschiebt sich zu höheren Energien [Abb. 5.13(a)]. Dabei setzt diese Verschiebung signifikant erst oberhalb von 7 GPa ein. Qualitativ gleichwertig

⁵Die vollständigen druckabhängigen Parameter bei diesen Temperaturen befinden sich in Abb. C.6 in Anhang C.2.

ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz des L3 Beitrages [Abb. 5.13(c)], wenngleich sich der L2 Beitrag bis 7 GPa stark zu höheren Energien verschiebt und dann konstant bleibt [Abb. 5.13(b)]. Außerdem erhöht sich mit steigendem Druck wie bereits bei Raumtemperatur die Plasmafrequenz des Drude Beitrags $\omega_{p,D}$ stark bis 7 GPa [Abb. 5.13(e)], wohingegen sich die Oszillatorstärke des L3 Beitrages deutlich verringert [Abb. 5.13(f)], jedoch beide Parameter oberhalb von 7 GPa in Sättigung gehen. Desweiteren ist zu erkennen, dass sich die Parameterabhängigkeiten für die unterschiedlichen Temperaturen < 100 K nicht signifikant unterscheiden.

5.4 Diskussion

Unsere druckabhängigen Messungen zeigen einen deutlichen Transfer von spektralem Gewicht von hohen Energien zu niedrigen Energien im σ_1 Spektrum von WTe_2 . Unsere Analyse legt nahe, dass dies auf starke Änderungen in der Bandstruktur von WTe_2 unter Druck hindeutet, da die Änderungen im optischen Spektrum nicht durch eine einfache Verschiebung von Bändern erklärt werden kann. Weitere die Bandstruktur betreffende und bandselektive Berechnungen der optischen Leitfähigkeit werden benötigt, um die druckinduzierten Änderungen der elektronischen Bandstruktur identifizieren und genauer beschreiben zu können.

Desweiteren beobachten wir einen Anstieg des spektralen Gewichts des Drude Beitrages bei Raumtemperatur und bei niedrigen Temperaturen. Laut Berechnungen der elektronischen Bandstruktur von $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ unter Druck von Pan et al. [187], können wir die erhöhte Metallizität unter Druck darüber verstehen, dass sich die *electron pockets* und *hole pockets* vergrößern und es dadurch zu einer Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-niveau $N(E_F)$ kommt. Lu et al. [146] bestätigen dieses Verhalten durch Berechnungen von $1\text{T}'\text{-WTe}_2$ unter Druck. Die Bandstruktur und Fermifläche der $1\text{T}'$ Phase ist dementsprechend sehr ähnlich zu der T_d Struktur. Außerdem sagen die Autoren eine Änderung der Topologie der Fermifläche voraus, d.h. einen Lifshitz-Übergang, unterhalb von 5 GPa. In der Tat beobachteten Cai et al. [166] experimentell eine Änderung der Topologie der Fermifläche um 1 GPa. Da die Form der Fermifläche die optischen Eigenschaften direkt beeinflusst, sollten wir Signaturen dieses Lifshitz-Übergangs in unseren optischen Daten sehen. Tatsächlich spaltet sich der L4 Beitrag bei ca. 10000 cm^{-1} bei Raumtemperatur zwischen 1.7 und 2.2 GPa auf und schiebt abrupt zu 9500 cm^{-1} [siehe Abb. 5.5 und Abb. C.1 in Anhang C.1]. Solch eine Aufspaltung eines Absorptionsbandes ist eine deutliche Signatur eines Phasenübergangs, was mit den Beobachtungen eines elektronischen

Phasenübergangs von Ref. [166] konsistent ist. Außerdem stimmt dies mit den Berechnungen von Refs. [187, 146] überein, da dort beobachtet wird, wie sich mehrere elektronische Bänder Richtung Fermienergie bewegen und E_F sogar zwischen 0 und 5 GPa kreuzen, ohne dass sich dabei die Steigung der Bänder im Wesentlichen ändert. Solche Änderungen der Bandstruktur werden außerdem durch die Anomalien der Resonanzfrequenz, Oszillatorstärke (siehe Abb. 5.7) und Streurate mehrerer Lorentz Beiträge bei 2 GPa unterstützt, wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben ist.

Darüber hinaus zeigen bei Raumtemperatur mehrere Lorentz Beiträge einen Wendepunkt bei ≈ 4.5 GPa in der Druckabhängigkeit der Resonanzfrequenz und der Oszillatorstärke [siehe Abb. 5.7(b) bzw. (c)], wie auch eine Verbreiterung (siehe Abb. C.2 in Anhang C.1). Dieser Wendepunkt fällt mit der zweiten Anomalie von ω_{pl}^{scr} bei ca. 4.5 GPa zusammen. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich, wie in Abb. 5.13 dargestellt ist, eine Anomalie bei ca. 7 GPa in mehreren optischen Parametern. Wir verbinden diese zweite Anomalie der Raumtemperaturdaten und die Anomalie in den Niedrigtemperaturdaten mit dem in der Literatur beobachteten strukturellen Phasenübergang von T_d zu $1T'$ - WTe_2 . Wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben ist, gibt es einige Unstimmigkeiten im Bezug auf die kritischen Drücke sowohl des Einsetzens der Supraleitung, als auch des strukturellen Phasenübergangs. Insbesondere die Diskrepanz darüber ob nur die $1T'$ Phase [146, 190] oder auch die T_d Struktur [189] von WTe_2 supraleitend sein kann, ist bisher unbefriedigend, im Gegensatz zu $MoTe_2$, wo beide Polytypen supraleitend sind [205, 206]. Obwohl wir wegen der vorher erwähnten Ähnlichkeit der elektronischen Bandstrukturen von T_d und $1T'$ - WTe_2 keine großen Signaturen des strukturellen Phasenübergangs erwarten, sind die Anomalien in Abb. 5.7 und Abb. 5.13 signifikant. Unsere druckabhängigen optischen Daten unterstützen deshalb das Auftreten eines Phasenübergangs bei Raumtemperatur um ≈ 4.5 GPa und bei niedrigen Temperaturen um ≈ 7.0 GPa, der mit dem in Refs. [146, 189, 190] berichteten, strukturellen Phasenübergang von T_d zu $1T'$ - WTe_2 übereinstimmt. Wie oben erwähnt ist, tritt dieser Phasenübergang über einen breiten Druckbereich auf.

Ich möchte noch kurz auf den in Ref. [161] im Bezug auf die Supraleitung erwähnten Lifshitz-Übergang eingehen. Die Autoren beobachten dort bei ca. 10 GPa einen Wechsel des Vorzeichens der Hall Konstante und verbinden dies mit einem Lifshitz-Übergang der für die Supraleitung verantwortlich sein soll. Da unsere druckabhängigen Daten nur bis 10 GPa reichen, können wir keine Signatur dieses Übergangs erwarten. Da im Phasendiagramm von WTe_2 in Abb. 5.2(b) der XMR Zustand zwischen 20 und 30 K eintritt, liegt dieser Übergang in unserem Parameterbereich. Die

Unabhängigkeit der Druckabhängigkeiten der optischen Parameter von der Temperatur (vergleiche Abb. 5.13 und Abb. C.6 in Anhang C.2) weist allerdings auf kein Anzeichen des XMR Übergangs in unseren optischen Daten hin. Desweiteren finden wir in unseren temperaturabhängigen optischen Daten weder Signaturen des Lifshitz-Übergangs bei ca. 160 K [157] noch des topologischen Lifshitz-Übergangs bei ca. 70 K [159].

Zusammenfassend beobachten wir in der druckabhängigen optischen Leitfähigkeit von WTe_2 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei niedrigen Temperaturen eine steigende Metallizität mit zunehmenden Druck. Der druckinduzierte Transfer von spektralem Gewicht innerhalb der interband-Übergänge von hohen zu niedrigen Energien deutet auf starke Änderungen in der elektronischen Bandstruktur von WTe_2 unter Druck hin. Außerdem stellen wir durch die Druckabhängigkeit einiger optischer Parameter Indizien für zwei druckinduzierte Phasenübergänge bei ≈ 2 und ≈ 4.5 GPa (Raumtemperatur) bzw. ≈ 7.0 GPa (niedrige Temperaturen) fest. Der erste Übergang ist allem Anschein nach elektronischen Ursprungs, d.h. er beeinflusst hauptsächlich die elektronischen Bänder und führt zu einem starken Anstieg der Drude Plasmafrequenz. Der zweite Übergang entspricht dem strukturellen Phasenübergang von der T_d zur $1T'$ Phase aus der Literatur. Insgesamt zeigen unsere Ergebnisse die hohe Sensitivität der Bandstruktur des Schichtmaterials WTe_2 gegenüber externen Druck auf.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Sensitivität der Bandstruktur von geschichteten, topologischen Halbmetallen gegenüber extremen Bedingungen wie hohem Druck und/oder tiefer Temperaturen.

Die *nodal line* Verbindungen vom Typ ZrXY mit $X=(\text{Si, Ge})$ und $Y=(\text{S, Se, Te})$ können als gleichwertige Verbindung mit unterschiedlichem chemischen Druck angesehen werden. Ihre im Rahmen dieser Arbeit gemessene ähnliche charakteristische U Form der optischen Leitfähigkeit unterstützt diese Sichtweise, mit der Ausnahme von ZrSiTe . Die U Form geht auf Übergänge zwischen den linear dispersiven Bändern der *nodal line*, bzw. der von uns vorgeschlagenen *nodal plane*, zurück und wird von einem markanten Beitrag in σ_1 begrenzt. Es wurde herausgearbeitet, dass die Energieposition dieses Beitrages gemäß des chemischen Druckes variiert und somit als Maß für die Stärke der Zwischenschichtwechselwirkung hergenommen werden kann.

Im Fall von der Verbindung mit dem höchsten c/a Verhältnis ZrSiTe scheint diese einfache Zuordnung auf den ersten Blick nicht zuzutreffen. Dennoch reagiert die optische Leitfähigkeit von ZrSiTe sehr sensitiv auf externen Druck. Die druckabhängigen optischen Daten von ZrSiTe legen nahe, dass auch bei dieser Verbindung ein Beitrag, der der vorher genannten Begrenzung der U Form entspricht, Aussagen über die Zwischenschichtbindungsstärke erlaubt. Dennoch zeigen die unterschiedlichen Formen der optischen Leitfähigkeiten von ZrSiS und unter Druck stehendem ZrSiTe mit ähnlichem c/a Verhältnis Unterschiede der beiden isostrukturellen Verbindungen auf.

Eine mögliche Ursache liegt darin, dass die druckabhängigen Raman und optischen Messungen an ZrSiTe , unterstützt durch DFT Rechnungen unter Druck, starke Indizien für zwei Lifshitz-Übergänge im Parameterbereich bis 10 GPa liefern. Die

starke nichtlineare Energieverschiebung der *rigid layer* Phononenmode unter Druck lässt wieder auf den Einfluss der Zwischenschichtwechselwirkung schließen. Ihre Anomalien in Energieposition und Linienbreite, korrelieren dabei mit Anomalien mehrerer optischer Parameter bei ca. 4.1 und 6.5 GPa. Darüber hinaus zeigen die druckabhängigen DFT Rechnungen drastische Änderungen der Topologie der Fermifläche in diesen Druckbereichen auf. Außerdem stimmen die berechneten Änderungen der Größe der Fermifläche exakt mit der gemessenen Änderung der Plasmafrequenz des Drude Beitrages unter Druck überein. Zusammen mit den druckabhängigen XRD Messungen, die einen strukturellen Phasenübergang ausschließen, sind dies starke Indizien für zwei druckinduzierte Lifshitz-Übergänge in ZrSiTe, die in geschichteten, topologischen Materialien offenbar vermehrt auftreten.

Im Falle des geschichteten Übergangsmetalldichalogen WTe₂, welches ein Weyl Typ-II Halbmetall darstellt, finden wir ebenfalls eine starke Sensitivität der Bandstruktur auf externen Druck. Neben einer deutlichen Umverteilung von spektralem Gewicht von hohen zu niedrigen Energien unter Druck bei Raumtemperatur, finden sich ebenfalls Anzeichen für zwei Phasenübergänge. Der erste bei ca. 2.0 GPa entspricht demnach einem elektronischen Phasenübergang und der zweite bei ca. 4.5 (Raumtemperatur) bzw. 7.0 GPa (tiefe Temperaturen) einem strukturellem Übergang, die beide in der Literatur beschrieben wurden. Außerdem bestätigen die Messungen bei tiefen Temperaturen die Analysemethoden der Daten bei Raumtemperatur.

Für weitere Ergebnisse waren die Tieftemperaturdaten allerdings nicht ausreichend, zumal keine Anzeichen für die Weyl Natur von WTe₂ beobachtet wurden und auch weil der interessanteste Parameterbereich in dem WTe₂ supraleitend ist nicht erreicht wurde [siehe Abb. 5.2(b)]. Dafür sind bei den für unsere Methode realisierbaren Temperaturen höhere Drücke nötig. Um dies zu vereinfachen wäre eine Diamantstempeldruckzelle wünschenswert, bei der der erreichte Druck nicht temperaturabhängig ist. Außerdem wären für weitere Messungen an WTe₂ bandselektive Berechnungen der optischen Leitfähigkeit extrem hilfreich für die Interpretation der experimentellen Daten.

Anhang A

Weitere Methoden

Neben der optischen Spektroskopie, FTIR und Raman Spektroskopie, habe ich für diese Arbeit auf Ergebnisse weiterer Methoden zurückgegriffen, welche ich nicht selbst, sondern unsere Kollaborateure erarbeitet haben. Dazu zählen zum einen ergänzende Röntgendiffraktometriemessungen (XRD¹), wie auch Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen zur elektronischen Bandstruktur, für eine bessere Interpretation der Daten aus der optischen Spektroskopie.

A.1 XRD-Messungen

XRD ist eine Standardmethode zur Bestimmung von Kristallsymmetrie und -strukturen von kristallinen Proben. Sie basiert auf dem Prinzip der Röntgenbeugung an den Gitterebenen des Kristalls. Da die XRD Messungen innerhalb dieser Arbeit nur als (notwendige) Hilfsmessungen dienen, werde ich hier nicht genauer auf die zugrundeliegenden Prinzipien eingehen. Der interessierte Leser sei auf grundlegende Textbücher der Festkörperphysik [207] und auf einschlägige Literatur verwiesen [208].

Die XRD Messungen zu ZrSiTe im Druckbereich zwischen 0 und 10 GPa wurden von der Arbeitsgruppe Scherer am Lehrstuhl CPM der Universität Augsburg mit einer Boehler Platten-DAC durchgeführt [209, 210]. Die zwei konischen Boehler-Almax Ambosse haben einen Kalettdurchmesser von 600 μm . Ähnlich wie in Kapitel 3.3.1 präparierte Metallplättchen aus rostfreiem Stahl ergaben eine Probenkammer mit 293 μm Durchmesser und 78 μm Höhe. Ein ZrSiTe Einkristall der Größe 120x135x15 μm^3 wurde in die Mitte der Druckkammer platziert. Eine 4:1 Volumenmischung aus Methanol/Ethanol mit Hydrostatik-Grenze 10 GPa [211] diente

¹Aus dem Englischen *X-ray diffraction*.

als PTM.

Für die XRD Messungen wurde die DAC auf ein Huber 4-Kreis Eulerwiege Goniometer, ausgestattet mit einem Dectris Pilatus CdTe 300K Pixeldetektor, montiert. Als Strahlungsquelle diente eine INCOATEC micro-focus Ag K_α Röhre ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) mit Montel Mehrschichtoptik. Für jeden Druckpunkt der Hochdruckstudie wurden neun Φ -Scans durchgeführt, von denen jeder aus 168 Bilder mit einer Schrittweite von 0.5° besteht. Die Detektorentfernung wurde auf 7 cm festgehalten. Die Belichtungszeit war 20, 40 oder 70s, abhängig vom 2Θ -Winkel ($0, -14$ oder -28°). Für jeden 2Θ -Winkel wurden drei Messreihen bei \mathcal{X} -Winkeln 0 und $\pm 30^\circ$ aufgenommen. Die Datenanalyse der gesammelten Bilder wurde mit der *CrysAlis*^{Pro} Software durchgeführt [212].

A.2 DFT-Berechnungen

Immer Leistungsfähigere Großrechenanlagen machen die Vorhersagen der Dichtefunktionaltheorie von Vielteilchensystemen immer präziser und sie sind heutzutage unabdingbar für die Interpretation experimenteller Ergebnisse. Rechnungen zur elektronischen Bandstruktur wurden für die Ergebnisse dieser Arbeit mit der Software WIEN2K [213] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung durchgeführt. Die Berechnungen an den ZrXY Materialien unter Normalbedingungen wurden in der Arbeitsgruppe von Jan Kuneš an der TU Wien durchgeführt und dafür wurde die Generalisierte Gradienten Approximation (GGA) für die Austausch-Korrelationsfunktion benutzt. 1000 k Punkte wurden für die selbstkonsistenten Rechnungen und 200000 k Punkte für die optische Leitfähigkeit ausgewertet. Um einen Einblick in den Ursprung der untersuchten Bandstrukturen zu bekommen, wurde ein *tight binding* Modell basierend auf Wannier-Funktionen mithilfe der WANNIER90 [214] und WIEN2WANNIER [215] Erweiterungen erstellt.

Die selbstkonsistenten Rechnungen von ZrSiTe unter Druck wurden von der Arbeitsgruppe Scherer am Lehrstuhl CPM der Universität Augsburg mithilfe des Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Funktionals [216] an den relaxierten Geometrien für jeden Druckpunkt auf einem $15 \times 15 \times 6$ k -Punkt Gitter getätigt. Die Muffinform-Radien von Zr, Te und Si in ZrSiTe waren 2.5, 2.5 bzw. 2.26 Bohr, während die Radien von Zr, Si und S in ZrSiS 2.3, 2.26 bzw. 2.25 Bohr betrugen. In beiden Fällen war der Basis-Satz definiert durch $R_{\text{mt}} K_{\text{max}} = 12$ und $G_{\text{max}} = 24 \text{ Bohr}^{-1}$. Die Fermiflächen aller Drücke wurden auf einem Gitter mit 10000 reduzierbaren k -Punkten berechnet und mit XCrySDen [217] dargestellt.

Die berechneten Vibrationsfrequenzen von ZrSiTe und ZrSiS wurden aus DFT Rechnungen mit dem VASP (*Vienna ab initio simulation package*) 5.4.4 Code [218, 219, 220, 221] von der Arbeitsgruppe Scherer am Lehrstuhl CPM der Universität Augsburg erhalten. Es wurde das PBE-Funktional mit einem Energieabschnitt von 680 eV für den Ebene-Welle Basis-Satz und ein Brillouin Gitter von $10 \times 10 \times 6$ verwendet. Geometrie Relaxationen, mit dem Startpunkt der experimentellen Strukturdaten, wurden gestoppt als alle Kräfte kleiner als $0.001 \text{ eV} \text{ \AA}^{-1}$ waren. Die Grimme D3 Methode [222], wie sie in VASP implementiert ist, wurde für die van der Waals Korrekturen benutzt. Phononenfrequenzen am Γ -Punkt der Brillouin Zone wurden dann über die Methode der finiten Verschiebung (Verschiebung 0.01 \AA), wie sie in VASP implementiert ist, berechnet.

Anhang B

Zusätzliche Abbildungen zu ZrSiTe unter externem Druck

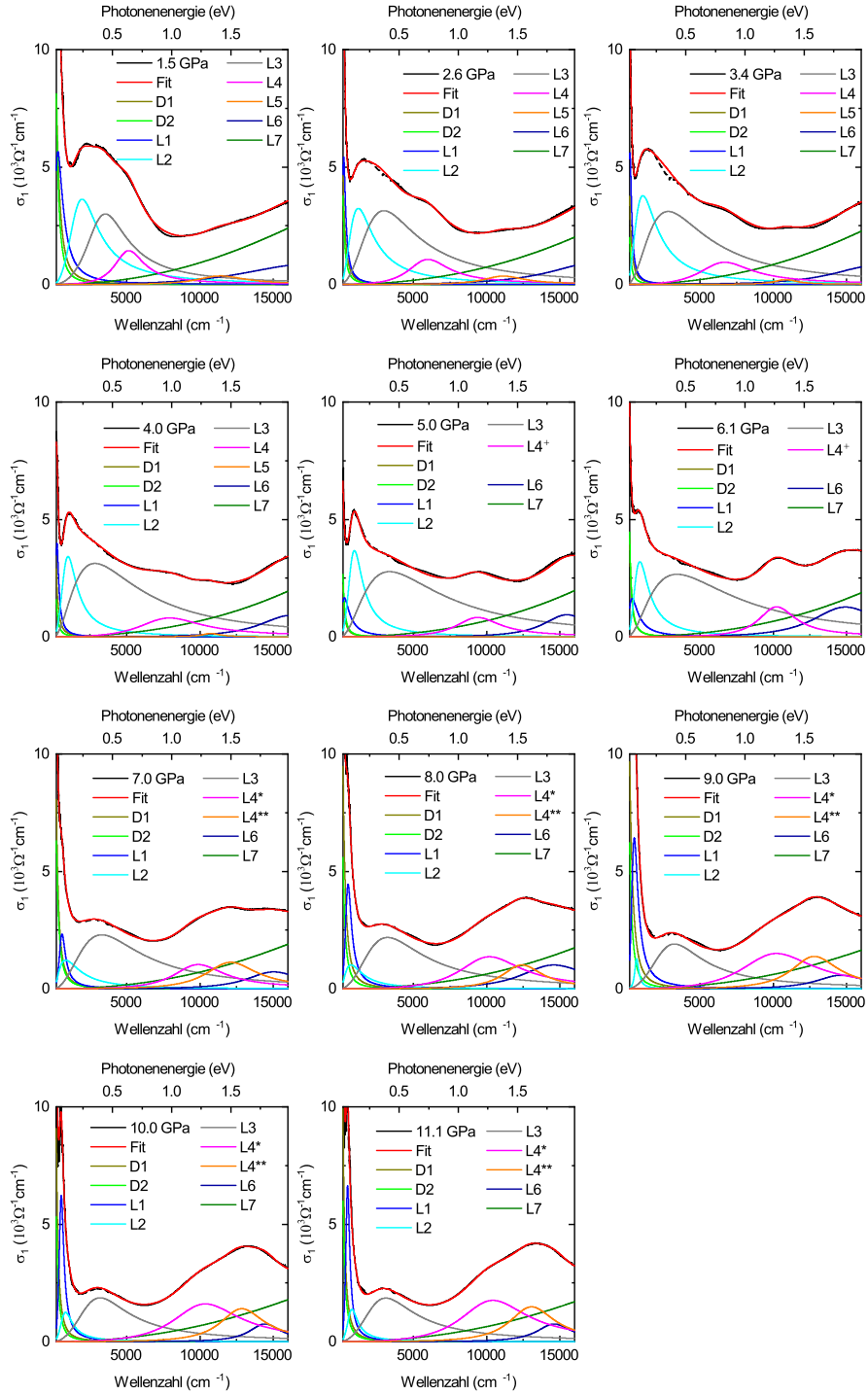


Abbildung B.1: Beiträge zu den druckabhängigen optischen Leitfähigkeiten σ_1 von ZrSiTe aus der Drude-Lorentz Anpassung für alle gemessenen Drücke. Die Drude Beiträge wurden mit D1 und D2 und die Lorentz Beiträge mit L1-L7 bezeichnet. (Aus dem Englischen nach [23])

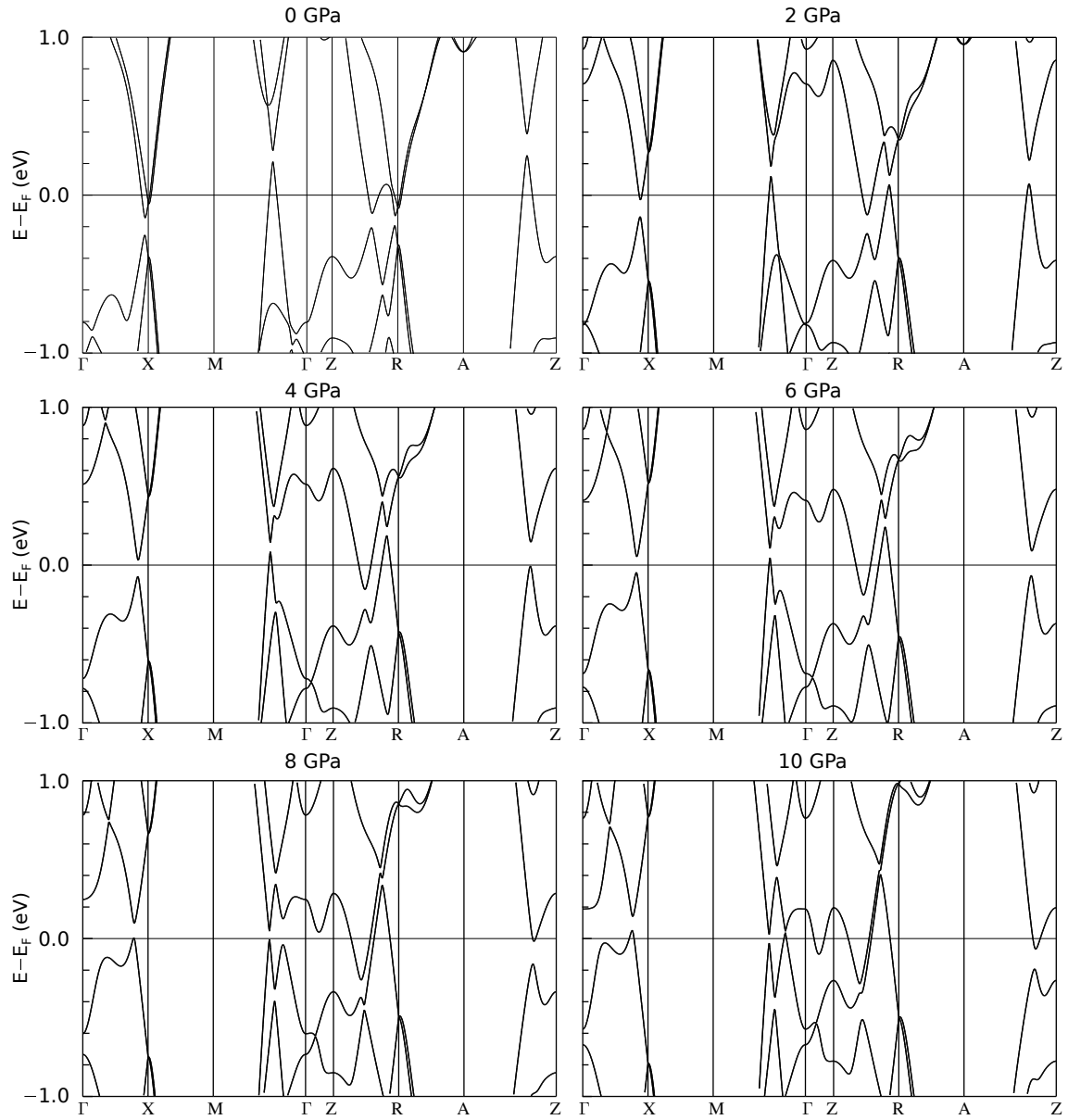


Abbildung B.2: elektronische Bandstruktur entlang ausgewählter hochsymmetrischer Pfade in der Brillouin Zone von ZrSiTe bei Drücken zwischen 0 und 10 GPa. (Angelehnt an [24])

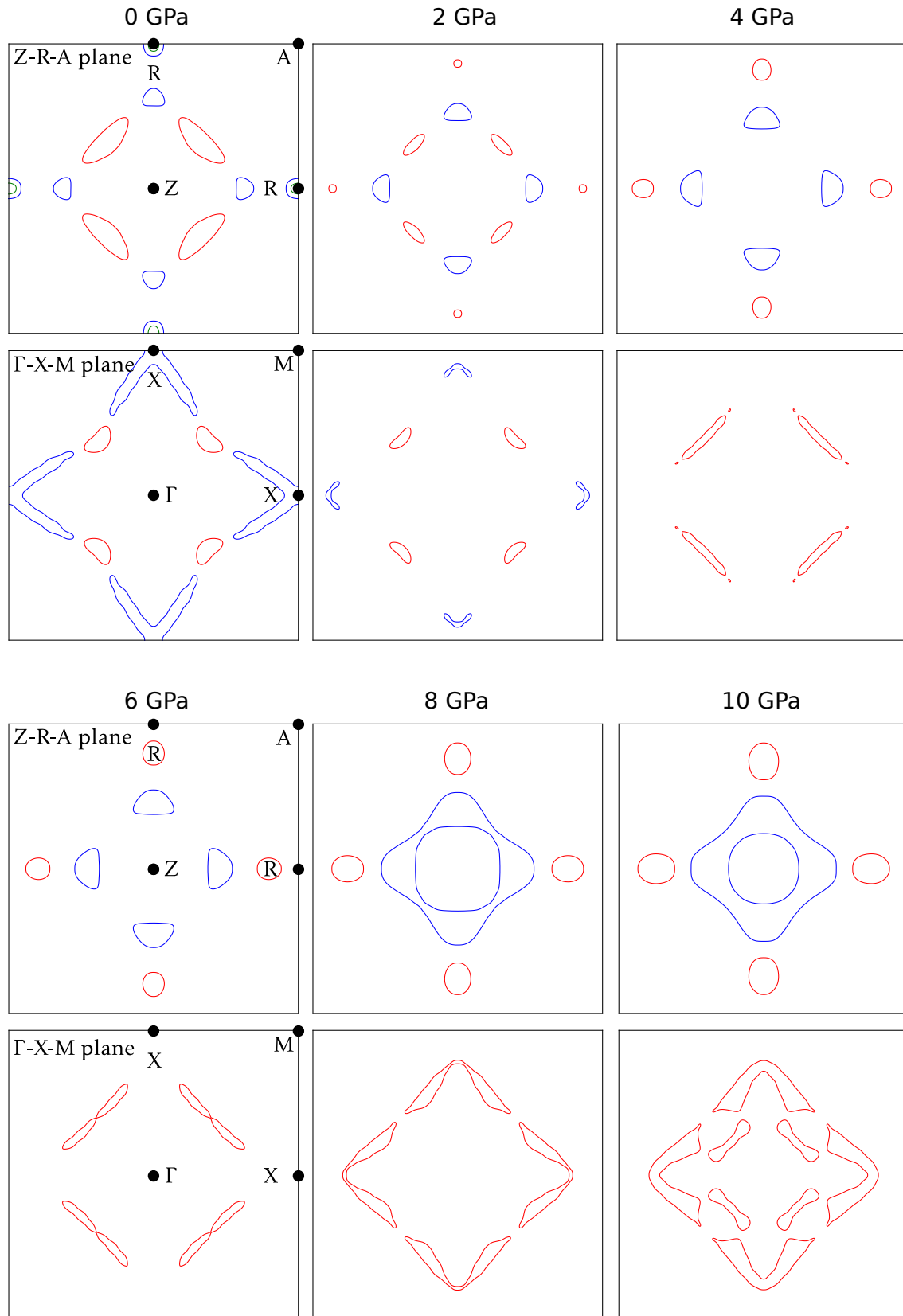


Abbildung B.3: 2D Schnitte der Fermiflächen in der Γ -X-M und der Z-R-A Ebene in der Brillouin Zone von ZrSiTe bei Drücken zwischen 0 und 10 GPa. (Aus dem Englischen nach [24])

Anhang C

Zusätzliche Abbildungen zu WTe_2

C.1 Zusätzliche Abbildungen zu WTe_2 unter externem Druck bei Raumtemperatur

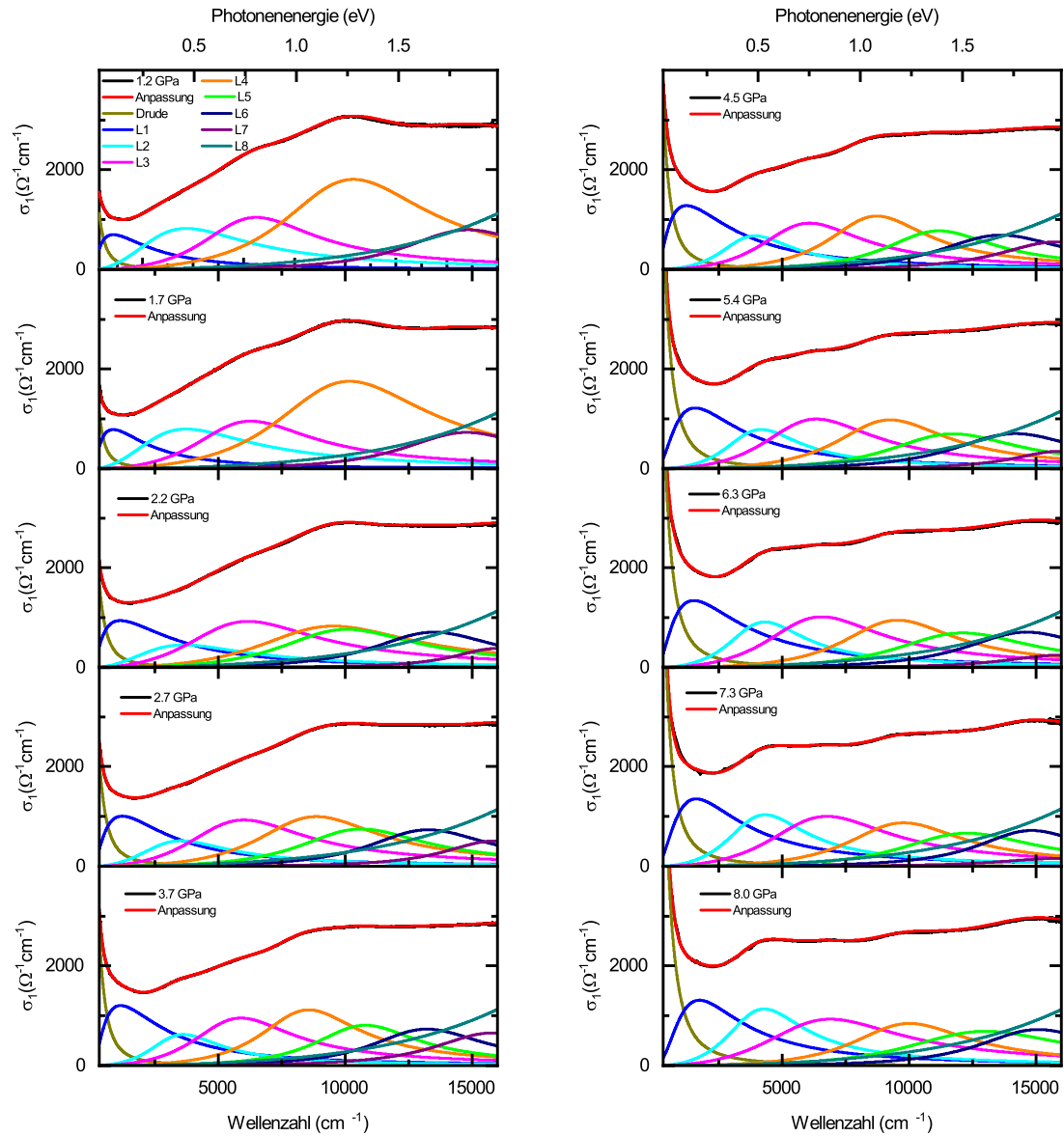


Abbildung C.1: Beiträge zu den druckabhängigen optischen Leitfähigkeiten σ_1 von WTe_2 aus der Drude-Lorentz Anpassung für alle gemessenen Drücke. Der Drude Beitrag wurden mit D und die Lorentz Beiträge mit L1-L8 bezeichnet. (Aus dem Englischen nach [25])

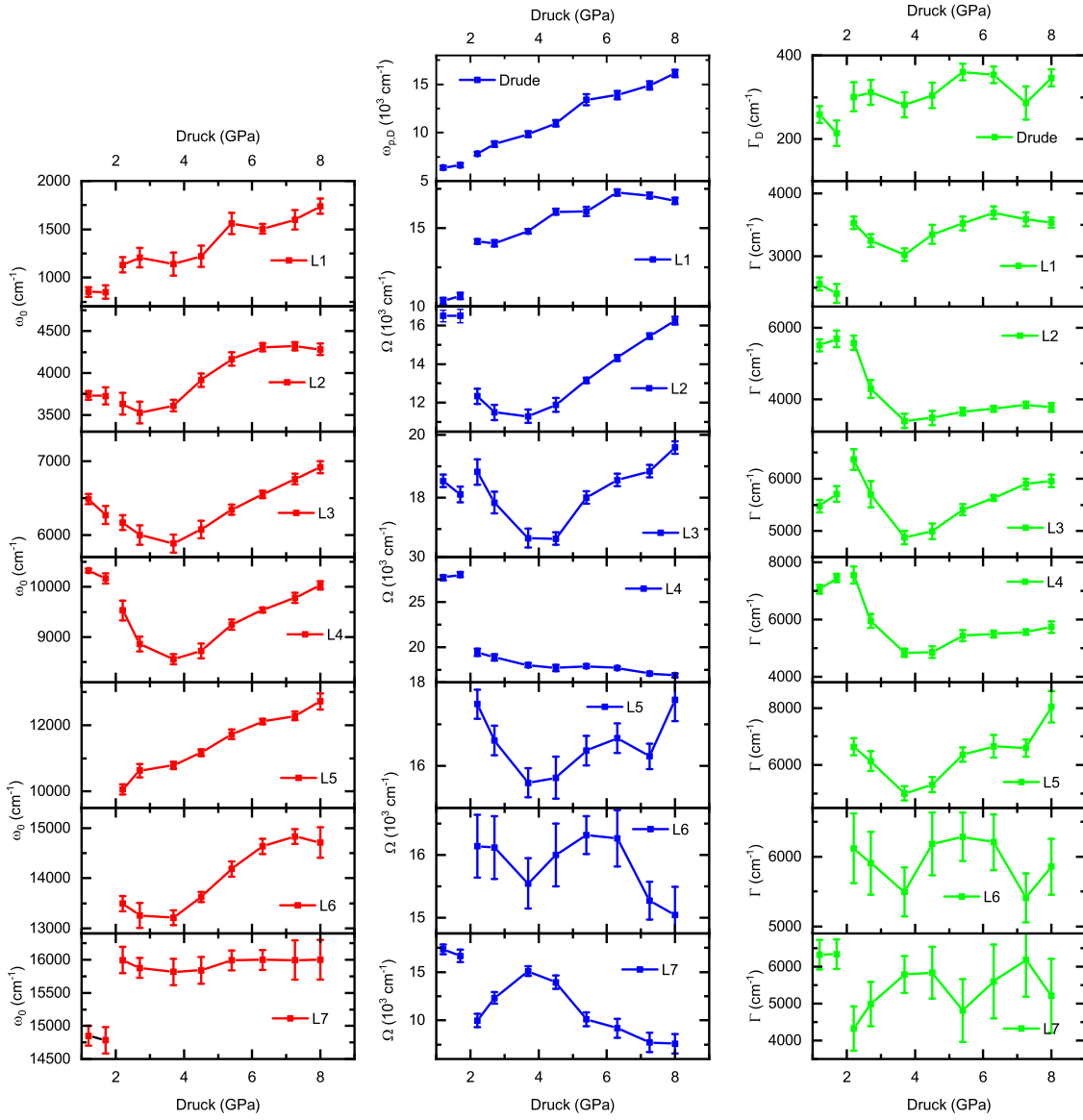


Abbildung C.2: Druckabhängigkeit von ω_0 , $\omega_{p,D}$, Ω und Γ_D bzw. Γ der verschiedenen Beiträge der Drude-Lorentz Anpassungen aus Abb. C.1 und beschrieben in Kapitel 5 im Haupttext. (Aus dem Englischen nach [25])

C.2 Zusätzliche Abbildungen zu WTe_2 bei tiefen Temperaturen

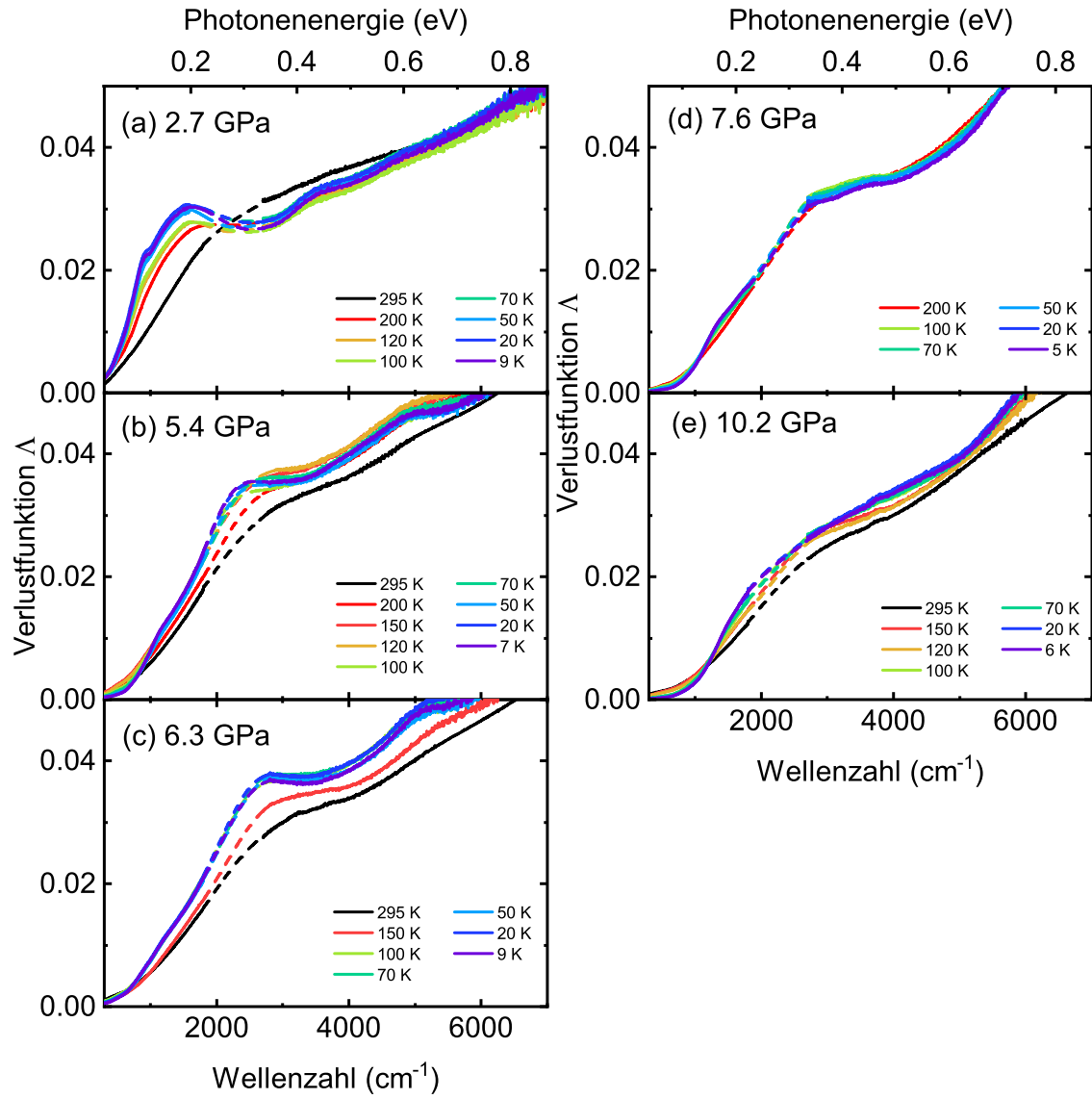


Abbildung C.3: Frequenzabhängige Verlustfunktion von WTe_2 für verschiedene Temperaturen bei den Drücken (a) 2.7 GPa, (b) 5.4 GPa, (c) 6.3 GPa, (d) 7.6 GPa und (e) 10.2 GPa.

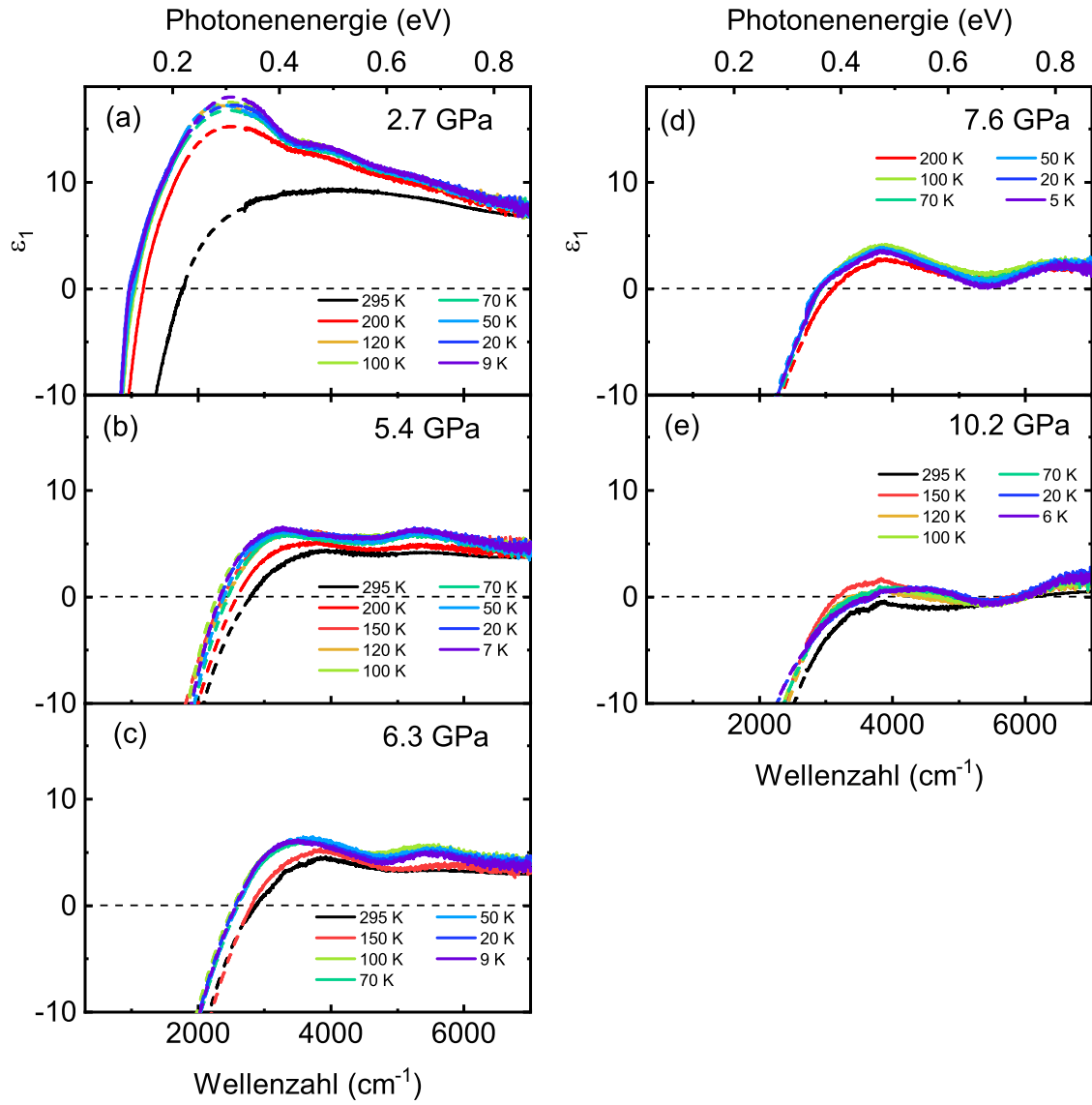


Abbildung C.4: Frequenzabhängige dielektrische Funktion ϵ_1 von WTe_2 für verschiedene Temperaturen bei den Drücken (a) 2.7 GPa, (b) 5.4 GPa, (c) 6.3 GPa, (d) 7.6 GPa und (e) 10.2 GPa.

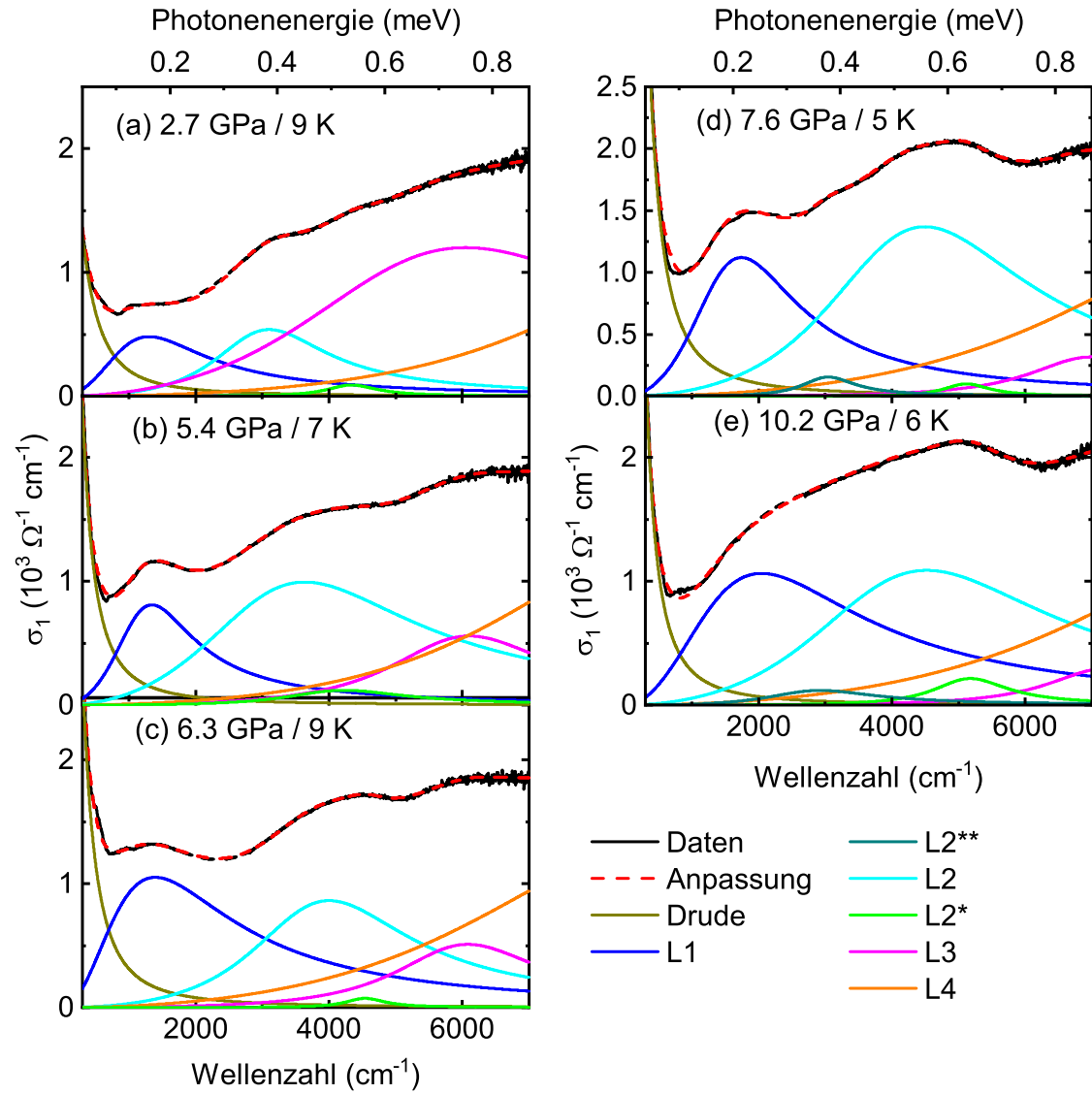


Abbildung C.5: Anpassungen inklusive der Beiträge zur optischen Leitfähigkeit von WTe_2 bei der niedrigsten gemessenen Temperatur ($< 10 \text{ K}$) für die Drücke (a) 2.7 GPa, (b) 5.4 GPa, (c) 6.3 GPa, (d) 7.6 GPa und (e) 10.2 GPa.

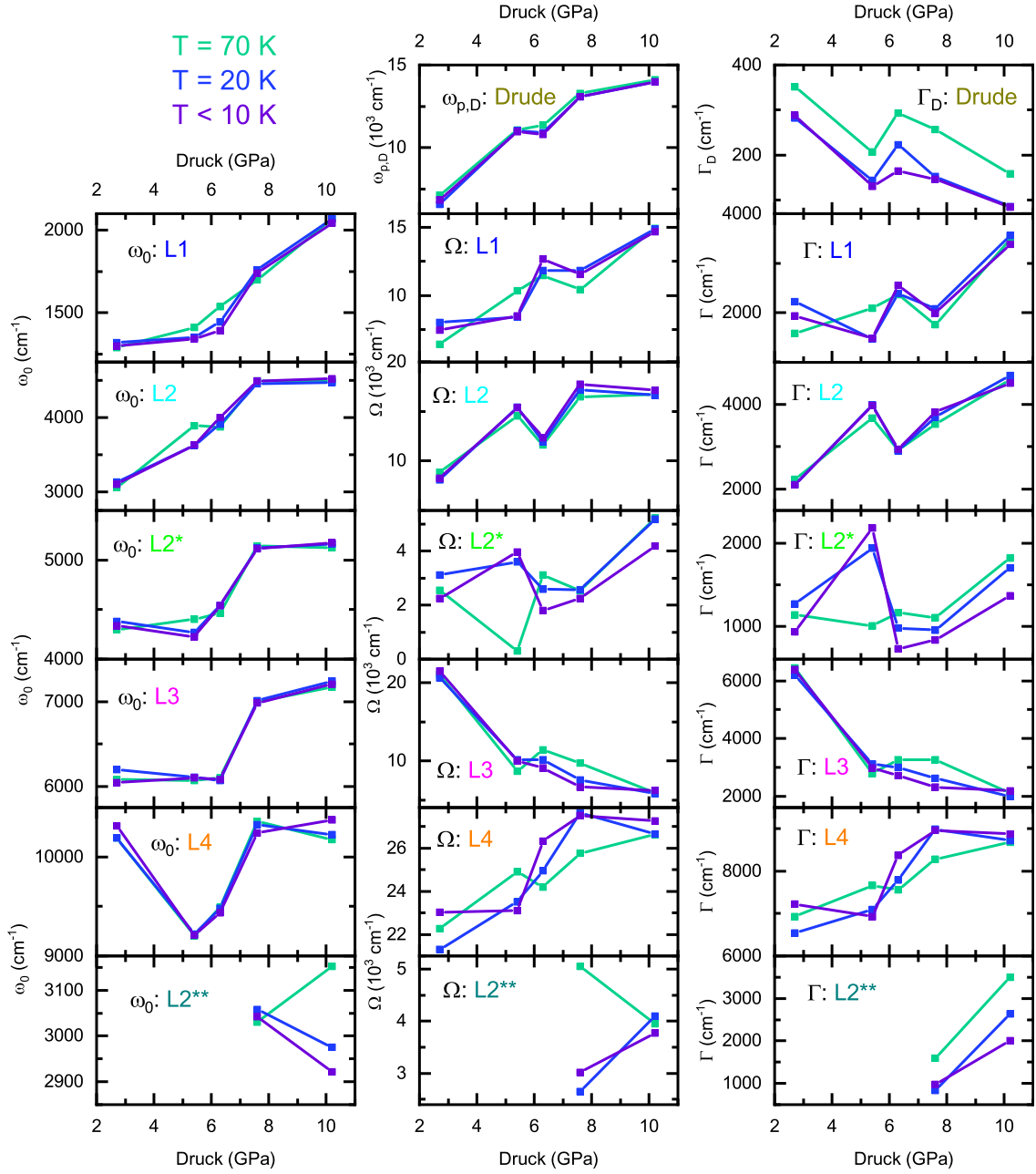


Abbildung C.6: Druckabhängigkeit der Parameter der Anpassungen der optischen Leitfähigkeit von WTe₂ für die niedrigste gemessene Temperatur ($T < 10$ K, siehe Abb. C.5), 20 K und 70 K.

Literaturverzeichnis

- [1] DENTON, Peter B. ; PARKE, Stephen J. ; ZHANG, Xining: Neutrino oscillations in matter via eigenvalues. In: *Phys. Rev. D* 101 (2020), S. 093001
- [2] DENTON, Peter B. ; PARKE, Stephen J. ; TAO, Terence ; ZHANG, Xining: Eigenvectors from Eigenvalues: a survey of a basic identity in linear algebra. In: *arxiv* (2019), S. 1908.03795
- [3] KLITZING, K. v. ; DORDA, G. ; PEPPER, M.: New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance. In: *Physical Review Letters* 45 (1980), S. 494
- [4] NOBEL MEDIA: *The Nobel Prize in Physics 1985*. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1985/press-release/>. Version: 1985
- [5] NOBEL MEDIA: *The Nobel Prize in Physics 2016*. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/press-release/>. Version: 2016
- [6] BRADLYN, B. ; ELCORO, L. ; CANO ; J. ; VERGNIORY, M. G. ; WANG, Z. ; FELSER, C. ; AROYO, Mi. I. ; BERNEVIG, B. A.: Topological quantum chemistry. In: *Nature* (2017), S. 298–305
- [7] QI, Xiao-Liang ; ZHANG, Shou-Cheng: Topological insulators and superconductors. In: *Reviews of Modern Physics* 83 (2011), Nr. 4, S. 1057–1110
- [8] BURKOV, A. A.: Topological semimetals. In: *Nature Materials* 15 (2016), S. 1145–1148
- [9] ARMITAGE, N. P. ; MELE, E. J. ; VISHWANATH, A.: Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. In: *Reviews of Modern Physics* 90 (2018), Nr. 1, S. 015001
- [10] CASTELVECCHI ; DAVIDE: The strange topology that is reshaping physics. In: *Nature* 547 (2017), S. 2727–274

- [11] LIAO, Lei ; LIN, Yung-Chen ; BAO, Mingqiang ; CHENG, Rui ; BAI, Jingwei ; LIU, Yuan ; QU, Yongquan ; WANG, Kang L. ; HUANG, Yu ; DUAN, Xiangfeng: High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. In: *Nature* 467 (2010), Nr. 7313, S. 305–308
- [12] WEBER, Chris P. ; BERGGREN, Bryan S. ; MASTEN, Madison G. ; OGLOZA, Thomas C. ; DECKOFF-JONES, Skylar ; MADÉO, Julien ; MAN, Michael K. L. ; DANI, Keshav M. ; ZHAO, Lingxiao ; CHEN, Genfu ; LIU, Jinyu ; MAO, Zhiqiang ; SCHOOP, Leslie M. ; LOTSCH, Bettina V. ; PARKIN, Stuart S. P. ; ALI, Mazhar: Similar ultrafast dynamics of several dissimilar Dirac and Weyl semimetals. In: *Journal of Applied Physics* 122 (2017), Nr. 22, S. 223102
- [13] WANG, Feng ; ZHANG, Yuanbo ; TIAN, Chuanshan ; GIRIT, Caglar ; ZETTL, Alex ; CROMMIE, Michael ; SHEN, Y. R.: Gate-Variable Optical Transitions in Graphene. In: *Science* 320 (2008), Nr. 5873, S. 206–209
- [14] YANG, Shengyuan A.: Dirac and Weyl Materials: Fundamental Aspects and Some Spintronics Applications. In: *SPIN* 06 (2016), Nr. 02, S. 1640003
- [15] ANG, Yee S. ; YANG, Shengyuan A. ; ZHANG, C. ; MA, Zhongshui ; ANG, L. K.: Valleytronics in merging Dirac cones: All-electric-controlled valley filter, valve, and universal reversible logic gate. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 24, S. 245410
- [16] NAYAK, CHetan ; SIMON, Steven H. ; STERN, Ady ; FREEDMAN, Michael ; SARMA, Sankar D.: Non-Abelian anyons and topological quantum computation. In: *Reviews of Modern Physics* 80 (2008), Nr. 3, S. 1083–1159
- [17] WILCZEK, Frank: Majorana returns. In: *Nature Physics* 5 (2009), S. 614–618
- [18] QI, Xiao-Liang ; HUGHES, Taylor L. ; ZHANG, Shou-Cheng: Chiral topological superconductor from the quantum Hall state. In: *Physical Review B* 82 (2010), S. 184516
- [19] WILCZEK, Frank: Particle physics and condensed matter: the saga continues. In: *Physica Scripta* T168 (2016), S. 014003
- [20] FRANZ, Marcel ; ROZALI, Moshe: Mimicking black hole event horizons in atomic and solid- state systems. In: *Nature Reviews Materials* 3 (2018), S. 491–501

- [21] NOBEL MEDIA: *The Nobel Prize in Physics 2010*. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>. Version: 2010
- [22] EBAD-ALLAH, J. ; AFONSO, J. F. ; KROTTENMÜLLER, M. ; HU, J. ; ZHU, Y. L. ; MAO, Z. Q. ; KUNEŠ, J. ; KUNTSCHER, C. A.: Chemical pressure effect on the optical conductivity of the nodal-line semimetals ZrSiY ($Y=S, \text{Se}, \text{Te}$) and ZrGeY ($Y=S, \text{Te}$). In: *Physical Review B* 99 (2019), Nr. 12, S. 125154
- [23] EBAD-ALLAH, J. ; KROTTENMÜLLER, M. ; HU, J. ; ZHU, Y. L. ; MAO, Z. Q. ; KUNTSCHER, C. A.: Infrared spectroscopy study of the nodal-line semimetal candidate ZrSiTe under pressure: Hints for pressure-induced phase transitions. In: *Physical Review B* 99 (2019), Nr. 24, S. 245133
- [24] KROTTENMÜLLER, M. ; VÖST, M. ; UNGLERT, N. ; EBAD-ALLAH, J. ; EICKERLING, G. ; HU, J. ; ZHU, Y. L. ; MAO, Z. Q. ; SCHERER, W. ; KUNTSCHER, C. A.: Indications for Lifshitz transitions in the nodal-line semimetal ZrSiTe induced by interlayer interaction. In: *Physical Review B* 101 (2020), S. 081108(R)
- [25] KROTTENMÜLLER, M. ; EBAD-ALLAH, J. ; SÜSS, V. ; FELSER, C. ; KUNTSCHER, C. A.: Optical conductivity of the type-II Weyl semimetal WTe₂ under pressure. In: *Physical Review B* 102 (2020), S. 075122
- [26] WEHLING, T. O. ; BLACK-SCHAFFER, A. M. ; BALATSKY, A. V.: Dirac materials. In: *Advances in Physics* 63 (2014), Nr. 1, S. 1–76
- [27] YANG, S.-Y. ; YANG, H. ; DERUNOVA, E. ; PARKIN, S. S. P. ; YAN, B. ; ALI, M. N.: Symmetry demanded topological nodal-line materials. In: *Advances in Physics: X* 3 (2018), Nr. 1, S. 1414631
- [28] SCHOOP, L. M. ; PIELNHOFFER, F. ; LOTSCH, B. V.: Chemical Principles of Topological Semimetals. In: *Chem. Mater.* 30 (2018), S. 3155–3176
- [29] NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; KATSNELSON, M. I. ; GRIGORIEVA, I. V. ; DUBONOS, S. V. ; FIRSOV, A. A.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. In: *Nature* 438 (2005), Nr. 7065, S. 197–200
- [30] WALLACE, P. R.: The Band Theory of Graphite. In: *Physical Review* 71 (1947), Nr. 9, S. 622

- [31] KANE, C. L. ; MELE, E. J.: Quantum spin Hall effect in graphene. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), Nr. 22, S. 226801
- [32] ASHBY, Phillip E. C. ; CARBOTTE, J. P.: Magneto-optical conductivity of Weyl semimetals. In: *Physical Review B* 87 (2013), Nr. 24, S. 245131
- [33] KOSHINO, Mikito ; HIZBULLAH, Intan F.: Magnetic susceptibility in three-dimensional nodal semimetals. In: *Physical Review B* 93 (2016), S. 045201
- [34] SOLUYANOV, Alexey A. ; GRESCH, Dominik ; WANG, Zhijun ; WU, QuanSheng ; TROYER, Matthias ; DAI, Xi ; BERNEVIG, B. A.: Type-II Weyl semimetals. In: *Nature* 527 (2015), Nr. 7579, S. 495–498
- [35] BURKOV, A. A. ; HOOK, M. D. ; BALENTS, Leon: Topological nodal semimetals. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 235126
- [36] SCHOOP, Leslie M. ; ALI, Mazhar N. ; STRASSER, Carola ; TOPP, Andreas ; VARYKHALOV, Andrei ; MARCHENKO, Dmitry ; DUPPEL, Viola ; PARKIN, Stuart S. P. ; LOTSCH, Bettina V. ; AST, Christian R.: Dirac cone protected by non-symmorphic symmetry and three-dimensional Dirac line node in ZrSiS. In: *Nature Communications* 7 (2016), Nr. 1, S. 1–7
- [37] FANG, C. ; CHEN, Y. ; KEE, H.-Y. ; FU, L.: Topological nodal line semimetals with and without spin-orbital coupling. In: *Physical Review B* 92 (2015), S. 081201(R)
- [38] YOUNG, Steve M. ; KANE, Charles L.: Dirac Semimetals in Two Dimensions. In: *Physical Review Letters* 115 (2015), Nr. 12, S. 126803
- [39] GU, C. C. ; HU, J. ; CHEN, X. L. ; GUO, Z. P. ; FU, B. T. ; ZHOU, Y. H. ; AN, C. ; ZHOU, Y. ; ZHANG, R. R. ; XI, C. Y. ; GI, Q. Y. ; PARK, C. ; SHU, H. Y. ; YANG, W. G. ; PI, L. ; ZHANG, Y. H. ; YAO, Y. G. ; YANG, Z. R. ; ZHOU, J. H. ; SUN, J. ; MAO, Z. Q. ; TIAN, M. L.: Experimental evidence of crystal symmetry protection for the topological nodal line semimetal state in ZrSiS. In: *Physical Review B* 100 (2019), S. 205124
- [40] WENG, H. ; FANG, C. ; FANG, Z. ; BERNEVIG, B. A. ; DAI, X.: Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. In: *Physical Review X* 5 (2015), S. 011029

- [41] LI, Z. Q. ; HENRIKSEN, E. A. ; JIANG, Z. ; HAO, Z. ; MARTIN, M. C. ; KIM, P. ; STORMER, H. L. ; BASOV, D. N.: Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy. In: *Nature Physics* 4 (2008), S. 532–535
- [42] MAK, K. F. ; SFEIR, M. Y. ; WU, Y. ; LUI, C. H. ; MISEWICH, J. A. ; HEINZ, T. F.: Measurement of the Optical Conductivity of Graphene. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), S. 196405
- [43] MAK, K. F. ; SFEIR, M. Y. ; MISEWICH, J. A. ; HEINZ, T. F.: The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), Nr. 34, S. 14999–15004
- [44] CARBOTTE, J. P.: Optical response of a line node semimetal. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017), S. 045301
- [45] AHN, Seongjin ; MELE, E. J. ; MIN, Hongki: Electrodynamics on Fermi Cyclides in Nodal Line Semimetals. In: *Physical Review Letters* 119 (2017), Nr. 14, S. 147402
- [46] DRESSELHAUS, M. S.: *Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids*. 2001
- [47] BACSI, Adam ; VIROSZTEK, Attila: Low-frequency optical conductivity in graphene and in other scale-invariant two-band systems. In: *Physical Review B* 87 (2013), S. 125425
- [48] CHEN, R. Y. ; ZHANG, S. J. ; SCHNEELOCH, J. A. ; ZHANG, C. ; LI, Q. ; GU, G. D. ; WANG, N. L.: Optical spectroscopy study of the three-dimensional Dirac semimetal ZrTe_5 . In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 7, S. 075107
- [49] ASHBY, P. E. C. ; CARBOTTE, J. P.: Chiral anomaly and optical absorption in Weyl semimetals. In: *Physical Review B* 89 (2014), S. 245121
- [50] TABERT, C. J. ; CARBOTTE, J. P.: Optical conductivity of Weyl semimetals and signatures of the gapped semimetal phase transition. In: *Physical Review B* 93 (2016), S. 085442
- [51] SHAO, Y. ; SUN, Z. ; WANG, Y. ; XU, C. ; SANKAR, R. ; BREINDEL, A. J. ; CAO, C. ; FOGLER, M. M. ; MILLIS, A. J. ; CHOU, F. ; LI, Z. ; TIMUSK, T. ; MAPLE, M. B. ; BASOV, D. N.: Optical Signatures of Dirac Nodal-lines in

- NbAs₂. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116 (2019), Nr. 4, S. 1168–1173
- [52] TABERT, C. J. ; CARBOTTE, J. P. ; NICOL, E. J.: Optical and transport properties in three-dimensional Dirac and Weyl semimetals. In: *Physical Review B* 93 (2016), S. 085426
- [53] CARBOTTE, J. P.: Dirac cone tilt on interband optical background of type-I and type-II Weyl semimetals. In: *Physical Review B* 94 (2016), S. 085442
- [54] NEUBAUER, David ; YARESKO, Alexander ; LI, Weiwu ; LÖHLE, Anja ; HÜBNER, Ralph ; SCHILLING, Micha B. ; SHEKHAR, Chandra ; FELSER, Claudia ; DRESSEL, Martin ; PRONIN, Artem V.: Optical conductivity of the Weyl semimetal NbP. In: *Physical Review B* 98 (2018), Nr. 19, S. 195203
- [55] RODRIGUEZ, Diego ; TSIRLIN, Alexander A. ; BIESNER, Tobias ; UENO, Teppi ; TAKAHASHI, Takeshi ; KOBAYASHI, Kaya ; DRESSEL, Martin ; UYKUR, Ece: Two Linear Regimes in Optical Conductivity of a Type-I Weyl Semimetal: The Case of Elemental Tellurium. In: *Physical Review Letters* 124 (2020), Nr. 13, S. 136402
- [56] NEUBAUER, D. ; CARBOTTE, J. P. ; NATEPROV, A. A. ; LÖHLE, A. ; DRESSEL, M. ; PRONIN, A. V.: Interband optical conductivity of the [001]-oriented Dirac semimetal Cd₃As₂. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 12, S. 121202
- [57] AKRAP, A. ; HAKL, M. ; TCHOUMAKOV, S. ; CRASSEE, I. ; KUBA, J. ; GOERBIG, M. O. ; HOMES, C. C. ; CAHA, O. ; NOVAK, J. ; TEPPE, F. ; DESRAT, W. ; KOOHPAYEH, S. ; WU, L. ; ARMITAGE, N. P. ; NATEPROV, A. ; ARUSHANOV, E. ; GIBSON, Q. D. ; CAVA, R. J. ; VAN DER MAREL, D. ; PIOT, B. A. ; FAUGERAS, C. ; MARTINEZ, G. ; POTEMSKI, M. ; ORLITA, M.: Magneto-Optical Signature of Massless Kane Electrons in Cd₃As₂. In: *Physical Review Letters* 117 (2016), S. 136401
- [58] MARTINO, E. ; CRASSEE, I. ; EGUCHI, G. ; SANTOS-COTTIN, D. ; ZHONG, R. D. ; GU, G. D. ; BERGER, H. ; RUKELJ, Z. ; ORLITA, M. ; HOMES, C. C. ; AKRAP, A.: Two-Dimensional Conical Dispersion in ZrTe₅ Evidenced by Optical Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 122 (2019), S. 217402
- [59] XU, B. ; DAI, Y. M. ; ZHAO, L. X. ; WANG, K. ; YANG, R. ; ZHANG, W. ; LIU, J. Y. ; XIAO, H. ; CHEN, G. F. ; TAYLOR, A. J. ; YAROTSKI, D. A.

- ; PRASANKUMAR, R. P. ; QIU, X. G.: Optical spectroscopy of the Weyl semimetal TaAs. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 12, S. 121110
- [60] KIMURA, Shin-ichi ; YOKOYAMA, Hiroko ; WATANABE, Hiroshi ; SICHEL-SCHMIDT, Jörg ; SÜ, Vicky ; SCHMIDT, Marcus ; FELSER, Claudia: Optical signature of Weyl electronic structures in tantalum pnictides TaPn (Pn= P, As). In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 7, S. 075119
- [61] PRONIN, Artem V. ; DRESSEL, Martin: Nodal Semimetals: A Survey on Optical Conductivity. In: *Phys. Status Solidi B* (2020), S. 2000027
- [62] SCHILLING, M. B. ; SCHOOP, L. M. ; LOTSCH, B. V. ; DRESSEL, M. ; PRONIN, A. V.: Flat Optical Conductivity in ZrSiS due to Two-Dimensional Dirac Bands. In: *Physical Review Letters* 119 (2017), Nr. 18, S. 187401
- [63] LIFSHITZ, I. M.: Anomalies of Electron Characteristics of a Metal in the High Pressure Region. In: *JETP* 11 (1960), Nr. 5, S. 1130
- [64] VOLOVIK, G. E.: Topological Lifshitz transitions. In: *Low Temp. Phys.* 43 (2017), Nr. 1, S. 47
- [65] EHRENFEST, P.: Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentials. In: *Verhandlungen der Koninklijke Akademie von Wetenschappen (Amsterdam)* 36 (1933), S. 153–157
- [66] JIANG, Hui ; LI, Linhu ; GONG, Jiangbin ; CHEN, Shu: Characterization of Lifshitz transitions in topological nodal line semimetals. In: *Eur. Phys. J. B* 91 (2018), S. 75
- [67] DRESSEL, Martin ; GRÜNER, George: *Electrodynamics of solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. – ISBN 0–511–01439–2
- [68] SCHILLING, M. B. ; LÖHLE, A. ; NEUBAUER, D. ; SHEKHAR, C. ; FELSER, C. ; DRESSEL, M. ; PRONIN, A. V.: Two-channel conduction in YbPtBi. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 15, S. 155201
- [69] PORTER, Charles ; TANNER, David B.: *Data analysis programs*. <http://www.phys.ufl.edu/~tanner/datan.html>. Version: 2017

- [70] WOOTEN, R.: *Optical Properties of Solids*. New York : Academic Press, 1972
- [71] STUART, B.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2004. – ISBN 9780470011140
- [72] BRUKER OPTIK GMBH: *Vertex 80v: Benutzerhandbuch*. Ettlingen : Bruker Optik GmbH, 2006
- [73] BRUKER OPTIK GMBH: *Hyperion: Benutzerhandbuch*. Ettlingen : Bruker Optik GmbH, 2011
- [74] RECIO, J. M. ; MENENDEZ, J. M. ; LA OTERO DE ROZA, ALBERTO: *An introduction to high-pressure science and technology*. Boca Raton and London and New York : CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – ISBN 9781498736237
- [75] THOMAS, M. E. ; TROPF, W.: Optical Properties of Diamond. In: *Johns Hopkins APL Technical Digest* 14 (1993), Nr. 1, S. 16–23
- [76] <https://www.almax-easylab.com/>
- [77] HUBER, G. ; SYASSEN, K. ; HOLZAPFEL, W. B.: Pressure dependence of 4f levels in europium pentaphosphate up to 400 kbar. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 11, S. 5123
- [78] PLASKETT, J. S. ; SCHATZ, P. N.: On the Robinson and Price (Kramers—Kronig) Method of Interpreting Reflection Data Taken through a Transparent Window. In: *The Journal of Chemical Physics* 38 (1963), Nr. 3, S. 612–617
- [79] PASHKIN, A. ; DRESSEL, M. ; KUNTSCHER, C. A.: Pressure-induced deconfinement of the charge transport in the quasi-one-dimensional Mott insulator (TMTTF)₂AsF₆. In: *Physical Review B* 74 (2006), S. 165118
- [80] MAO, H. K. ; XU, J. ; BELL, P. M.: Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions. In: *Journal of Geophysical Research* 91 (1986), Nr. B5, S. 4673–4676
- [81] SYASSEN, K.: Ruby under pressure. In: *High Pressure Research* 28 (2008), Nr. 2, S. 75
- [82] JELLINEK, F. ; HAHN, H.: Über Silizid-Chalkogenide des Zirkoniums. In: *Naturwissenschaften* 49 (1962), Nr. 5, S. 103

- [83] ONKEN, Hajo ; VIERHEILIG, Karl ; HAHN, Harry: Über Silicid- und Germanidchalkogenide des Zirkons und Hafniums. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 333 (1964), Nr. 4–6, S. 267–279
- [84] BENSCH, W. ; DÜRICHEN, P.: Structure of the layer compound ZrSiTe. In: *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 50 (1994), Nr. 3, S. 346–348
- [85] WANG, Chwanchin ; HUGHBANKS, Timothy: Main Group Element Size and Substitution Effects on the Structural Dimensionality of Zirconium Tellurides of the ZrSiS Type. In: *Inorganic Chemistry* 34 (1995), Nr. 22, S. 5524–5529
- [86] VALLDOR, M.: *Chemischer Druck und seine Anwendungen*. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln : wissenschaftlicher Habilitationvortrag, 2010
- [87] ZHOU, Wei ; GAO, Heng ; ZHANG, Junran ; FANG, Ruiyang ; SONG, Hao ; HU, Tao ; STROPPA, Alessandro ; LI, Ling ; WANG, Xuefeng ; RUAN, Shuangchen ; REN, Wei: Lattice dynamics of Dirac node-line semimetal ZrSiS. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 6, S. 064103
- [88] SINGHA, Ratnadwip ; SAMANTA, Sudeshna ; CHATTERJEE, Swastika ; PARIARI, Arnab ; MAJUMDAR, Dipanwita ; SATPATI, Biswarup ; WANG, Lin ; SINGHA, Achintya ; MANDAL, Prabhat: Probing lattice dynamics and electron-phonon coupling in the topological nodal-line semimetal ZrSiS. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 9, S. 094112
- [89] YUAN, Hui ; ZHOU, Xieyu ; CAO, Yan ; BIAN, Qi ; ZHANG, Zongyuan ; SUN, Haigen ; LI, Shaojian ; SHAO, Zhibin ; HU, Jin ; ZHU, Yanglin ; MAO, Zhiqiang ; JI, Wei ; PAN, Minghu: Raman detection of hidden phonons assisted by atomic point defects in a two-dimensional semimetal. In: *npj 2D Materials and Applications* 3 (2019), Nr. 1, S. 1–9
- [90] SORB, Y. A. ; SUBRAMANIAN, N. ; RAVINDRAN, T. R.: High pressure Raman spectroscopy of layered matlockite, PbFCl. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 25 (2013), Nr. 15, S. 155401
- [91] SALMANKURT, Bahadır ; DUMAN, Sitki: First-principles study of structural, mechanical, lattice dynamical and thermal properties of nodal-line semimetals

- ZrXY ($X=\text{Si,Ge}$; $Y=\text{S,Se}$). In: *Philosophical Magazine* 97 (2017), Nr. 3, S. 175–186
- [92] HANGYO, M. ; NAKASHIMA, S.-I. ; MITSUISHI, A.: Raman spectroscopic studies of MX_2 -type layered compounds. In: *Ferroelectrics* 52 (1983), Nr. 1, S. 151–159
- [93] PINE, A. S. ; DRESSELHAUS, G.: Raman Scattering in Paratellurite, TeO_2 . In: *Physical Review B* 5 (1972), Nr. 10, S. 4087
- [94] LEE, C.-H. ; CRUS SILVA, E. ; CALDERIN, L. ; NGUYEN, M. A. T. ; HALLANDER, M. J. ; BERSCH, B. ; MALLOUK, T. E. ; ROBINSON, J. A.: Tungsten Diteelluride: a layered semimetal. In: *Scientific Reports* 5 (2015), S. 10013
- [95] KHAN, J. ; NOLEN, C. M. ; TEWELDEBRHAN, D. ; WICKRAMARATNE, D. ; LAKE, R. K. ; BALANDIN, A. A.: Anomalous electron transport in back-gated field-effect transistors with TiTe_2 semimetal thin-film channels. In: *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012), S. 043109
- [96] ZHANG, M. ; WANG, X. ; RAHMAN, A. ; ZENG, Q. ; HUANG, D. ; DAI, R. ; WANG, Z. ; ZHANG, Z.: Pressure-induced topological phase transitions and structural transition in 1T- TiTe_2 single crystal. In: *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018), S. 041907
- [97] RAJAJI, V. ; DUTTA, U. ; SREEPARVATHY, P. C. ; SARMA, S. C. ; SORB, Y. A. ; JOSEPH, B. ; SAHOO, S. ; PETER, S. C. ; KANCHANA, V. ; NARAYANA, C.: Structural, vibrational, and electrical properties of 1T- TiTe_2 under hydrostatic pressure: Experiments and theory. In: *Physical Review B* 97 (2018), S. 085107
- [98] HAHN, Theo: *International Tables of Crystallography: Volume A: Space-Group Symmetry*. 5. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2005. – ISBN 0–7923–6590–9
- [99] NEUPANE, Madhab ; BELOPOLSKI, Ilya ; HOSEN, M. M. ; SANCHEZ, Daniel S. ; SANKAR, Raman ; SZLAWSKA, Maria ; XU, Su-Yang ; DIMITRI, Klauss ; DHAKAL, Nagendra ; MALDONADO, Pablo ; OPPENEER, Peter M. ; KACZOROWSKI, Dariusz ; CHOU, Fangcheng ; HASAN, M. Z. ; DURAKIEWICZ, Tomasz: Observation of topological nodal fermion semimetal phase in ZrSiS . In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 20, S. 201104

- [100] TOPP, Andreas ; LIPPMANN, Judith M. ; VARYKHALOV, Andrei ; DUPPEL, Viola ; LOTSCH, Bettina V. ; AST, Christian R. ; SCHOOP, Leslie M.: Non-symmorphic band degeneracy at the Fermi level in ZrSiTe. In: *New Journal of Physics* 18 (2016), Nr. 12, S. 125014
- [101] XU, Qiunan ; SONG, Zhida ; NIE, Simin ; WENG, Hongming ; FANG, Zhong ; DAI, Xi: Two-dimensional oxide topological insulator with iron-pnictide superconductor LiFeAs structure. In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 20, S. 205310
- [102] TOPP, Andreas ; QUEIROZ, Raquel ; GRÜNEIS, Andreas ; MÜCHLER, Lukas ; ROST, Andreas W. ; VARYKHALOV, Andrei ; MARCHENKO, Dmitry ; KRIVENKOV, Maxim ; RODOLAKIS, Fanny ; MCCHESENEY, Jessica L. ; LOTSCH, Bettina V. ; SCHOOP, Leslie M. ; AST, Christian R.: Surface Floating 2D Bands in Layered Nonsymmorphic Semimetals: ZrSiS and Related Compounds. In: *Physical Review X* 7 (2017), Nr. 4, S. 041073
- [103] HABE, Tetsuro ; KOSHINO, Mikito: Dynamical conductivity in the topological nodal-line semimetal ZrSiS. In: *Physical Review B* 98 (2018), Nr. 12, S. 125201
- [104] PEZZINI, S. ; VAN DELFT, M. R. ; SCHOOP, L. M. ; LOTSCH, B. V. ; CARINGTON, A. ; KATSNELSON, M. I. ; HUSSEY, N. E. ; WIEDMANN, S.: Unconventional mass enhancement around the Dirac nodal loop in ZrSiS. In: *Nature Physics* 14 (2018), Nr. 2, S. 178–183
- [105] SHAO, Yinming ; RUDENKO, A. N. ; HU, Jin ; SUN, Zhiyuan ; ZHU, Yanglin ; MOON, Seongphil ; MILLIS, A. J. ; YUAN, Shengjun ; LICHTENSTEIN, A. I. ; SMIRNOV, Dmitry ; MAO, Z. Q. ; KATSNELSON, M. I. ; BASOV, D. N.: Electronic correlations in nodal-line semimetals. In: *Nature Physics* 16 (2020), Nr. 6, S. 636–641
- [106] FU, B.-B. ; YI, C.-J. ; ZHANG, T.-T. ; CAPUTO, M. ; MA, J.-Z. ; GAO, X. ; LV, B. Q. ; KONG, L.-Y. ; HUANG, Y.-B. ; RICHARD, P. ; SHI, M. ; STROCOV, V. N. ; FANG, C. ; WENG, H.-M. ; SHI, Y.-G. ; QIAN, T. ; DING, H.: Dirac nodal surfaces and nodal lines in ZrSiS. In: *Science Advances* 5 (2019), Nr. 5
- [107] LV, Yang-Yang ; ZHANG, Bin-Bin ; LI, Xiao ; YAO, Shu-Hua ; CHEN, Y. B. ; ZHOU, Jian ; ZHANG, Shan-Tao ; LU, Ming-Hui ; CHEN, Yan-Feng: Extremely large and significantly anisotropic magnetoresistance in ZrSiS single crystals. In: *Applied Physics Letters* 108 (2016), Nr. 24, S. 244101

- [108] SINGHA, Ratnadwip ; PARIARI, Arnab K. ; SATPATI, Biswarup ; MANDAL, Prabhat: Large nonsaturating magnetoresistance and signature of nondegenerate Dirac nodes in ZrSiS. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114 (2017), Nr. 10, S. 2468–2473
- [109] NOVAK, M. ; ZHANG, S. N. ; ORBANIĆ, F. ; BILIŠKOV, N. ; EGUCHI, G. ; PASCHEN, S. ; KIMURA, A. ; WANG, X. X. ; OSADA, T. ; UCHIDA, K. ; SATO, M. ; WU, Q. S. ; YAZYEV, O. V. ; KOKANOVIĆ, I.: Highly anisotropic interlayer magnetoresistance in ZrSiS nodal-line Dirac semimetal. In: *Physical Review B* 100 (2019), Nr. 8, S. 085137
- [110] ALI, Mazhar N. ; SCHOOP, Leslie M. ; GARG, Chirag ; LIPPMANN, Judith M. ; LARA, Erik ; LOTSCH, Bettina ; PARKIN, Stuart S. P.: Butterfly magnetoresistance, quasi-2D Dirac Fermi surface and topological phase transition in ZrSiS. In: *Science Advances* 2 (2016), Nr. 12, S. e1601742
- [111] MATUSIAK, Marcin ; COOPER, J. R. ; KACZOROWSKI, Dariusz: Thermoelectric quantum oscillations in ZrSiS. In: *Nature Communications* 8 (2017), Nr. 1, S. 15219
- [112] WANG, Xuefeng ; PAN, Xingchen ; GAO, Ming ; YU, Jihai ; JIANG, Juan ; ZHANG, Junran ; ZUO, Huakun ; ZHANG, Minhao ; WEI, Zhongxia ; NIU, Wei ; XIA, Zhengcai ; WAN, Xiangang ; CHEN, Yulin ; SONG, Fengqi ; XU, Yongbing ; WANG, Baigeng ; WANG, Guanghou ; ZHANG, Rong: Evidence of Both Surface and Bulk Dirac Bands and Anisotropic Nonsaturating Magnetoresistance in ZrSiS. In: *Advanced Electronic Materials* 2 (2016), Nr. 10
- [113] SANKAR, Raman ; PERAMAIYAN, G. ; MUTHUSELVAM, I. P. ; BUTLER, Christopher J. ; DIMITRI, Klauss ; NEUPANE, Madhab ; RAO, G. N. ; LIN, M.-T. ; CHOU, F. C.: Crystal growth of Dirac semimetal ZrSiS with high magnetoresistance and mobility. In: *Scientific Reports* 7 (2017), S. 40603
- [114] HU, Jin ; TANG, Zhijie ; LIU, Jinyu ; ZHU, Yanglin ; WEI, Jiang ; MAO, Zhiqiang: Nearly massless Dirac fermions and strong Zeeman splitting in the nodal-line semimetal ZrSiS probed by de Haas–van Alphen quantum oscillations. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 4, S. 045127
- [115] MIKITIK, G. P. ; SHARLAI, Yu. V.: Crossing points of nodal lines in topological semimetals and the Fermi surface of ZrSiS. In: *Physical Review B* 101 (2020), Nr. 20, S. 205111

- [116] ROY, Bitan: Interacting nodal-line semimetal: Proximity effect and spontaneous symmetry breaking. In: *Physical Review B* 96 (2017), Nr. 4, S. 041113
- [117] LIU, Jianpeng ; BALENTS, Leon: Correlation effects and quantum oscillations in topological nodal-loop semimetals. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 7, S. 075426
- [118] HOSEN, M. M. ; DIMITRI, Klauss ; BELOPOLSKI, Ilya ; MALDONADO, Pablo ; SANKAR, Raman ; DHAKAL, Nagendra ; DHAKAL, Gyanendra ; COLE, Taia-son ; OPPENEER, Peter M. ; KACZOROWSKI, Dariusz ; CHOU, Fangcheng ; HASAN, M. Z. ; DURAKIEWICZ, Tomasz ; NEUPANE, Madhab: Tunability of the topological nodal-line semimetal phase in ZrSiX-type materials ($X=S, Se, Te$). In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 16, S. 161101
- [119] HU, Jin ; TANG, Zhijie ; LIU, Jinyu ; LIU, Xue ; ZHU, Yanglin ; GRAF, David ; MYHRO, Kevin ; TRAN, Son ; LAU, Chun N. ; WEI, Jiang ; MAO, Zhiqiang: Evidence of Topological Nodal-Line Fermions in ZrSiSe and ZrSiTe. In: *Physical Review Letters* 117 (2016), Nr. 1, S. 016602
- [120] PAN, Haiyang ; TONG, Bingbing ; YU, Jihai ; WANG, Jue ; FU, Dongzhi ; ZHANG, Shuai ; WU, Bin ; WAN, Xiangang ; ZHANG, Chi ; WANG, Xuefeng ; SONG, Fengqi: Three-Dimensional Anisotropic Magnetoresistance in the Dirac Node-Line Material ZrSiSe. In: *Scientific Reports* 8 (2018), Nr. 1, S. 1–8
- [121] BU, Kunliang ; FEI, Ying ; ZHANG, Wenhao ; ZHENG, Yuan ; WU, Jianlan ; CHEN, Fangchu ; LUO, Xuan ; SUN, Yuping ; XU, Qiunan ; DAI, Xi ; YIN, Yi: Visualization of electronic topology in ZrSiSe by scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review B* 98 (2018), Nr. 11, S. 115127
- [122] MUECHLER, Lukas ; TOPP, Andreas ; QUEIROZ, Raquel ; KRIVENKOV, Maxim ; VARYKHALOV, Andrei ; CANO, Jennifer ; AST, Christian R. ; SCHOOP, Leslie M.: Modular Arithmetic with Nodal Lines: Drumhead Surface States in ZrSiTe. In: *Physical Review X* 10 (2020), Nr. 1, S. 011026
- [123] HU, J. ; ZHU, Y. L. ; GRAF, D. ; TANG, Z. J. ; LIU, J. Y. ; MAO, Z. Q.: Quantum oscillation studies of the topological semimetal candidate ZrGeM ($M=S, Se, Te$). In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 20, S. 205134
- [124] GUO, Lei ; CHEN, Ting-Wei ; CHEN, Chen ; CHEN, Lei ; ZHANG, Yang ; GAO, Guan-Yin ; YANG, Jie ; LI, Xiao-Guang ; ZHAO, Wei-Yao ; DONG, Shuai ;

- ZHENG, Ren-Kui: Electronic Transport Evidence for Topological Nodal-Line Semimetals of ZrGeSe Single Crystals. In: *ACS Applied Electronic Materials* 1 (2019), Nr. 6, S. 869–876
- [125] HOSEN, M. M. ; DIMITRI, Klauss ; APERIS, Alex ; MALDONADO, Pablo ; BELOPOLSKI, Ilya ; DHAKAL, Gyanendra ; KABIR, Firoza ; SIMS, Christopher ; HASAN, M. Z. ; KACZOROWSKI, Dariusz ; DURAKIEWICZ, Tomasz ; OPPE-NEER, Peter M. ; NEUPANE, Madhab: Observation of gapless Dirac surface states in ZrGeTe. In: *Physical Review B* 97 (2018), Nr. 12, S. 121103
- [126] NAKAMURA, Takechika ; SOUMA, Seigo ; WANG, Zhiwei ; YAMAUCHI, Kunihi-ko ; TAKANE, Daichi ; OINUMA, Hikaru ; NAKAYAMA, Kosuke ; HORIBA, Koji ; KUMIGASHIRA, Hiroshi ; OGUCHI, Tamio ; TAKAHASHI, Takashi ; ANDO, Yoichi ; SATO, Takafumi: Evidence for bulk nodal loops and universality of Dirac-node arc surface states in ZrGeX ($X = \text{S, Se, Te}$). In: *Physical Review B* 99 (2019), Nr. 24, S. 245105
- [127] UYKUR, E. ; MAULANA, L. Z. ; SCHOOP, L. M. ; LOTSCH, B. V. ; DRESSEL, M. ; PRONIN, A. V.: Magneto-optical probe of the fully gapped Dirac band in ZrSiS. In: *Phys. Rev. Research* 1 (2019), Nr. 3, S. 032015(R)
- [128] NAGATA, T. ; UEHARA, M. ; GOTO, J. ; AKIMITSU, J. ; MOTOYAMA, N. ; EISAKI, H. ; UCHIDA, S. ; TAKAHASHI, H. ; NAKANISHI, T. ; MÔRI, N.: Pressure-Induced Dimensional Crossover and Superconductivity in the Hole-Doped Two-Leg Ladder Compound $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. In: *Physical Review Letters* 81 (1998), Nr. 5, S. 1090
- [129] PASHKIN, A. ; DRESSEL, M. ; HANFLAND, M. ; KUNTSCHER, C. A.: Deconfinement transition and dimensional crossover in the Bechgaard-Fabre salts: Pressure- and temperature-dependent optical investigations. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 12, S. 125109
- [130] GOMIS, O. ; VILAPLANA, R. ; MANJON, F. J. ; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P. ; GONZALEZ, J. ; SEGURA, A. ; MUNOZ, A. ; KUCEK, V. ; DRASAR, C.: Lattice dynamics of Sb_2Te_3 at high pressures. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 174305
- [131] VILAPLANA, R. ; GOMIS, O. ; MANJON, F. J. ; SEGURA, A. ; PEREZ-GONZALES, E. ; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P. ; MUNOZ, A. ; GONZALEZ,

- J. ; MARIN-BORRAS, V. ; MUNOZ-SANJOSE, V. ; DRASAR, C. ; KUCEK, V.: High-pressure vibrational and optical study of Bi_2Te_3 . In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 104112
- [132] VILAPLANA, R. ; SANTAMARIA-PEREZ, D. ; GOMIS, O. ; MANJON, F. J. ; GONZALEZ, J. ; SEGURA, A. ; MUNOZ, A. ; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P. ; PEREZ-GONZALES, E. ; MARIN-BORRAS, V. ; MUNOZ-SANJOSE, V. ; DRASAR, C. ; KUCEK, V.: Structural and vibrational study of Bi_2Se_3 under high pressure. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 174305
- [133] PONOSOV, Y. S. ; KUZNETSOVA, T. V. ; TERESHCHENKO, O. E. ; KOKH, K. A. ; CHULKOV, E. V.: Dynamics of the BiTeI Lattice at High Pressures. In: *JETP Letters* 98 (2013), S. 557
- [134] BERA, A. ; PAL, K. ; MUTHU, D. V. S. ; SEN, S. ; GUPTASARMA, P. ; WAGH-MARE, Umesh V. ; SOOD, A. K.: Sharp Raman Anomalies and Broken Adiabaticity at a Pressure Induced Transition from Band to Topological Insulator in Sb_2Se_3 . In: *Physical Review Letters* 110 (2013), S. 107401
- [135] VANGENNEP, D. ; PAUL, T. A. ; YERGER, C. W. ; WEIR, S. T. ; VOHRA, Y. K. ; HAMLIN, J. J.: Possible pressure-induced topological quantum phase transition in the nodal line semimetal ZrSiS. In: *Physical Review B* 99 (2019), Nr. 8, S. 085204
- [136] ZHOU, Weiqing ; RUDENKO, Alexander N. ; YUAN, Shengjun: Effect of Mechanical Strain on the Optical Properties of Nodal-Line Semimetal ZrSiS. In: *Advanced Electronic Materials* 6 (2020), S. 1900860
- [137] MURNAGHAN, F. D.: The Compressibility of Media under Extreme Pressures. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 (1944), Nr. 9, S. 244–247
- [138] HANFLAND, M. ; BEISTER, H. ; SYASSEN, K.: Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. In: *Physical Review B* 39 (1989), Nr. 17, S. 12598
- [139] SHARAFEEV, A. ; GNEZDILOV, V. ; SANKAR, R. ; CHOU, F. C. ; LEMMENS, P.: Optical phonon dynamics and electronic fluctuations in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . In: *Physical Review B* 95 (2017), S. 235148

- [140] MARKWELL, Ross D. ; BUTLER, Ian S.: On the use of diamond as a pressure calibrant for near-infrared FT-Raman microspectroscopy at high pressures. In: *Canadian Journal of Chemistry* 73 (1995), Nr. 7, S. 1019–1022
- [141] UNGLERT, Nico T.: *Density Functional Study of Electronic and Vibrational Properties of the nodal-line semimetal ZrSiTe*. Augsburg, Universität, Master of Science, 2020
- [142] ZALLEN, Richard ; SLADE, Michael: Rigid-layer modes in chalcogenide crystals. In: *Physical Review B* 9 (1974), Nr. 4, S. 1627
- [143] ZHANG, Y. ; WANG, C. ; YU, L. ; LIU, G. ; LIANG, A. ; HUANG, J. ; NIE, S. ; SUN, X. ; SHEN, B. ; LIU, J. ; WENG, H. ; ZHAO, L. ; CHEN, G. ; JIA, X. ; HU, C. ; DING, Y. ; ZHAO, W. ; GAO, Q. ; LI, C. ; HE, S. ; ZHANG, F. ; ZHANG, S. ; YANG, F. ; WANG, Z. ; PENG, Q. ; DAI, X. ; FANG, Z. ; XU, Z. ; CHEN, C. ; ZHOU, X. J.: Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in ZrTe₅. In: *Nature Communications* 8 (2017), S. 15512
- [144] XU, B. ; ZHAO, L. X. ; MARSIK, P. ; SHEVELEVA, E. ; LYZWA ; F. ; DAY, Y. M. ; CHEN, G. F. ; QIU, X. G. ; BERNHARD, C.: Temperature-Driven Topological Phase Transition and Intermediate Dirac Semimetal Phase in ZrTe₅. In: *Physical Review Letters* 121 (2018), S. 187401
- [145] BROWN, B. E.: The crystal structures of WTe₂ and high-temperature MoTe₂. In: *Acta Crystallographica* 20 (1966), Nr. 2, S. 268–274
- [146] LU, Pengchao ; KIM, Joon-Seok ; YANG, Jing ; GAO, Hao ; WU, Juefei ; SHAO, Dexi ; LI, Bin ; ZHOU, Dawei ; SUN, Jian ; AKINWANDE, Deji ; XING, Dingyu ; LIN, Jung-Fu: Origin of superconductivity in the Weyl semimetal WTe₂ under pressure. In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 22, S. 224512
- [147] DAWSON, W. G. ; BULLETT, D. W.: Electronic structure and crystallography of MoTe₂ and WTe₂. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20 (1987), Nr. 36, S. 6159
- [148] MAR, Arthur ; JOBIC, Stephane ; IBERS, James A.: Metal-metal vs tellurium-tellurium bonding in WTe₂ and its ternary variants TaIrTe₂ and NbIrTe₂. In: *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992), Nr. 23, S. 8963–8971

- [149] FRENZEL, A. J. ; HOMES, C. C. ; GIBSON, Q. D. ; SHAO, Y. M. ; POST, K. W. ; CHARNUKHA, A. ; CAVA, R. J. ; BASOV, D. N.: Anisotropic electrodynamics of type-II Weyl semimetal candidate WTe₂. In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 24, S. 245140
- [150] PAN, Xing-Chen ; WANG, Xuefeng ; SONG, Fengqi ; WANG, Baigeng: The study on quantum material WTe₂. In: *Advances in Physics: X* 3 (2018), Nr. 1, S. 1468279
- [151] TIAN, Wenchao ; YU, Wenbo ; LIU, Xiaohan ; WANG, Yongkun ; SHI, Jing: A Review of the Characteristics, Synthesis, and Thermodynamics of Type-II Weyl Semimetal WTe₂. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 11 (2018), Nr. 7
- [152] DAS, P. K. ; DI SANTE, D. ; CILENTO, F. ; BIGI, C. ; KOPIC, D. ; SORANZIO, D. ; STERZI, A. ; KRIEGER, J. A. ; VOBORNIK, I. ; FUJII, J. ; OKUDA, T. ; STROCOV, V. N. ; BREESE, M. B. H. ; PARMIGIANI, F. ; ROSSI, G. ; PICOZZI, S. ; THOMALE, R. ; SANGIOVANNI, G. ; CAVA, R. J. ; PANACCIONE, G.: Electronic properties of candidate type-II Weyl semimetal WTe₂. A review perspective. In: *Electronic Structure* 1 (2019), Nr. 1, S. 014003
- [153] KANG, Kaifei ; LI, Tingxin ; SOHN, Egon ; SHAN, Jie ; MAK, Kin F.: Nonlinear anomalous Hall effect in few-layer WTe₂. In: *Nature Materials* 18 (2019), Nr. 4, S. 324–328
- [154] SHVETSOV, O. O. ; ESIN, V. D. ; TIMONINA, A. V. ; KOLESNIKOV, N. N. ; DEVIATOV, E. V.: Nonlinear Hall Effect in Three-Dimensional Weyl and Dirac Semimetals. In: *JETP Letters* 109 (2019), Nr. 11, S. 715–721
- [155] SHARMA, Pankaj ; XIANG, Fei-Xiang ; SHAO, Ding-Fu ; ZHANG, Dawei ; TSYMBAL, Evgeny Y. ; HAMILTON, Alex R. ; SEIDEL, Jan: A room-temperature ferroelectric semimetal. In: *Science Advances* 5 (2019), Nr. 7, S. eaax5080
- [156] RANA, K. G. ; DEJENE, Fasil K. ; KUMAR, Neeraj ; RAJAMATHI, Catherine R. ; SKLAREK, Kornelia ; FELSER, Claudia ; PARKIN, Stuart S. P.: Thermopower and Unconventional Nernst Effect in the Predicted Type-II Weyl Semimetal WTe₂. In: *Nano letters* 18 (2018), Nr. 10, S. 6591–6596
- [157] WU, Yun ; JO, Na H. ; OCHI, Masayuki ; HUANG, Lunan ; MOU, Daixiang ; BUD'KO, Sergey L. ; CANFIELD, P. C. ; TRIVEDI, Nandini ; ARITA, Ryotaro

- ; KAMINSKI, Adam: Temperature-Induced Lifshitz Transition in WTe_2 . In: *Physical Review Letters* 115 (2015), Nr. 16, S. 166602
- [158] LUO, Yongkang ; LI, H. ; DAI, Y. M. ; MIAO, H. ; SHI, Y. G. ; DING, H. ; TAYLOR, A. J. ; YAROTSKI, D. A. ; PRASANKUMAR, R. P. ; THOMPSON, J. D.: Hall effect in the extremely large magnetoresistance semimetal WTe_2 . In: *Applied Physics Letters* 107 (2015), Nr. 18, S. 182411
- [159] LV, Yang-Yang ; LI, Xiao ; ZHANG, Bin-Bin ; DENG, W. Y. ; YAO, Shu-Hua ; CHEN, Y. B. ; ZHOU, Jian ; ZHANG, Shan-Tao ; LU, Ming-Hui ; ZHANG, Lei ; TIAN, Mingliang ; SHENG, L. ; CHEN, Yan-Feng: Experimental Observation of Anisotropic Adler-Bell-Jackiw Anomaly in Type-II Weyl Semimetal $\text{WTe}_{1.98}$ Crystals at the Quasiclassical Regime. In: *Physical Review Letters* 118 (2017), Nr. 9, S. 096603
- [160] ALI, Mazhar N. ; XIONG, Jun ; FLYNN, Steven ; TAO, Jing ; GIBSON, Quinn D. ; SCHOOP, Leslie M. ; LIANG, Tian ; HALDOLAARACHCHIGE, Neel ; HIRSCHBERGER, Max ; ONG, N. P. ; CAVA, R. J.: Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 . In: *Nature* 514 (2014), Nr. 7521, S. 205–208
- [161] KANG, Defen ; ZHOU, Yazhou ; YI, Wei ; YANG, Chongli ; GUO, Jing ; SHI, Youguo ; ZHANG, Shan ; WANG, Zhe ; ZHANG, Chao ; JIANG, Sheng ; LI, Aiguo ; YANG, Ke ; WU, Qi ; ZHANG, Guangming ; SUN, Liling ; ZHAO, Zhongxian: Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride. In: *Nature Communications* 6 (2015), Nr. 1, S. 1–6
- [162] DAUGHTON, J. M.: GMR applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (1999), Nr. 2, S. 334–342
- [163] RAMIREZ, A. P. ; CAVA, R. J. ; KRAJEWSKI, J.: Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels. In: *Nature* 386 (1997), Nr. 6621, S. 156–159
- [164] LV, H. Y. ; LU, W. J. ; SHAO, D. F. ; LIU, Y. ; TAN, S. G. ; SUN, Y. P.: Perfect charge compensation in WTe_2 for the extraordinary magnetoresistance: From bulk to monolayer. In: *EPL (Europhysics Letters)* 110 (2015), Nr. 3, S. 37004
- [165] PLETIKOSIĆ, I. ; ALI, Mazhar N. ; FEDOROV, A. V. ; CAVA, R. J. ; VALLA, T.: Electronic Structure Basis for the Extraordinary Magnetoresistance in WTe_2 . In: *Physical Review Letters* 113 (2014), Nr. 21, S. 216601

- [166] CAI, P. L. ; HU, J. ; HE, L. P. ; PAN, J. ; HONG, X. C. ; ZHANG, Z. ; ZHANG, J. ; WEI, J. ; MAO, Z. Q. ; LI, S. Y.: Drastic Pressure Effect on the Extremely Large Magnetoresistance in WTe_2 : Quantum Oscillation Study. In: *Physical Review Letters* 115 (2015), Nr. 5, S. 057202
- [167] PAN, Xing-Chen ; PAN, Yiming ; JIANG, Juan ; ZUO, Huakun ; LIU, Huimei ; CHEN, Xuliang ; WEI, Zhongxia ; ZHANG, Shuai ; WANG, Zhihe ; WAN, Xiangang ; YANG, Zhaorong ; FENG, Donglai ; XIA, Zhengcai ; LI, Liang ; SONG, Fengqi ; WANG, Baigeng ; ZHANG, Yuheng ; WANG, Guanghou: Carrier balance and linear magnetoresistance in type-II Weyl semimetal WTe_2 . In: *Frontiers of Physics* 12 (2017), Nr. 3, S. 127203
- [168] WANG, Yaojia ; WANG, Lizheng ; LIU, Xiaowei ; WU, Heng ; WANG, Pengfei ; YAN, Dayu ; CHENG, Bin ; SHI, Youguo ; WATANABE, Kenji ; TANIGUCHI, Takashi ; LIANG, Shi-Jun ; MIAO, Feng: Direct Evidence for Charge Compensation-Induced Large Magnetoresistance in Thin WTe_2 . In: *Nano letters* 19 (2019), Nr. 6, S. 3969–3975
- [169] WANG, Yilin ; WANG, Kefeng ; REUTT-ROBEY, Janice ; PAGLIONE, John-pierre ; FUHRER, Michael S.: Breakdown of compensation and persistence of nonsaturating magnetoresistance in gated WTe_2 thin flakes. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 12, S. 121108
- [170] RHODES, D. ; DAS, S. ; ZHANG, Q. R. ; ZENG, B. ; PRADHAN, N. R. ; KIKUGAWA, N. ; MANOUSAKIS, E. ; BALICAS, L.: Role of spin-orbit coupling and evolution of the electronic structure of WTe_2 under an external magnetic field. In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 12, S. 125152
- [171] JIANG, J. ; TANG, F. ; PAN, X. C. ; LIU, H. M. ; NIU, X. H. ; WANG, Y. X. ; XU, D. F. ; YANG, H. F. ; XIE, B. P. ; SONG, F. Q. ; DUDIN, P. ; KIM, T. K. ; HOESCH, M. ; DAS, P. K. ; VOBORNIK, I. ; WAN, X. G. ; FENG, D. L.: Signature of Strong Spin-Orbital Coupling in the Large Nonsaturating Magnetoresistance Material WTe_2 . In: *Physical Review Letters* 115 (2015), Nr. 16, S. 166601
- [172] YANG, F. Y. ; LIU, Kai ; HONG, Kimin ; REICH, D. H. ; SEARSON, P. C. ; CHIEN, C. L.: Large Magnetoresistance of Electrodeposited Single-Crystal Bismuth Thin Films. In: *Science* 284 (1999), Nr. 5418, S. 1335–1337

- [173] KOPELEVICH, Y. ; TORRES, J. H. S. ; SILVA, R. R. d. ; MROWKA, F. ; KEMPA, H. ; ESQUINAZI, P.: Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), Nr. 15, S. 156402
- [174] LIANG, Tian ; GIBSON, Quinn ; ALI, Mazhar N. ; LIU, Minhao ; CAVA, R. J. ; ONG, N. P.: Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 . In: *Nature Materials* 14 (2015), Nr. 3, S. 280–284
- [175] SHEKHAR, Chandra ; NAYAK, Ajaya K. ; SUN, Yan ; SCHMIDT, Marcus ; NICKLAS, Michael ; LEERMAKERS, Inge ; ZEITLER, Uli ; SKOURSKI, Yurii ; WOSNITZA, Jochen ; LIU, Zhongkai ; CHEN, Yulin ; SCHNELLE, Walter ; BORRMANN, Horst ; GRIN, Yuri ; FELSER, Claudia ; YAN, Binghai: Extremely large magnetoresistance and ultrahigh mobility in the topological Weyl semimetal candidate NbP. In: *Nature Physics* 11 (2015), Nr. 8, S. 645–649
- [176] GHIMIRE, N. J. ; LUO, Yongkang ; NEUPANE, M. ; WILLIAMS, D. J. ; BAUER, E. D. ; RONNING, F.: Magnetotransport of single crystalline NbAs. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2015), Nr. 15, S. 152201
- [177] WU, Yun ; MOU, Daixiang ; JO, Na H. ; SUN, Kewei ; HUANG, Lunan ; BUD'KO, S. L. ; CANFIELD, P. C. ; KAMINSKI, Adam: Observation of Fermi arcs in the type-II Weyl semimetal candidate WTe_2 . In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 12, S. 121113
- [178] FENG, Baojie ; CHAN, Yang-Hao ; FENG, Ya ; LIU, Ro-Ya ; CHOU, Mei-Yin ; KURODA, Kenta ; YAJI, Koichiro ; HARASAWA, Ayumi ; MORAS, Paolo ; BARINOV, Alexei ; MALAEB, Walid ; BAREILLE, Cédric ; KONDO, Takeshi ; SHIN, Shik ; KOMORI, Fumio ; CHIANG, Tai-Chang ; SHI, Youguo ; MATSUDA, Iwao: Spin texture in type-II Weyl semimetal WTe_2 . In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 19, S. 195134
- [179] BRUNO, F. Y. ; TAMAI, A. ; WU, Q. S. ; CUCCHI, I. ; BARRETEAU, C. ; LA TORRE, A. d. ; WALKER, S. M. ; RICCÒ, S. ; WANG, Z. ; KIM, T. K. ; HOESCH, M. ; SHI, M. ; PLUMB, N. C. ; GIANNINI, E. ; SOLUYANOV, A. A. ; BAUMBERGER, F.: Observation of large topologically trivial Fermi arcs in the candidate type-II Weyl semimetal WTe_2 . In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 12, S. 121112

- [180] SÁNCHEZ-BARRIGA, J. ; VERGNIORY, M. G. ; EVTUSHINSKY, D. ; AGUILERA, I. ; VARYKHALOV, A. ; BLÜGEL, S. ; RADER, O.: Surface Fermi arc connectivity in the type-II Weyl semimetal candidate WTe₂. In: *Physical Review B* 94 (2016), Nr. 16, S. 161401
- [181] LI, Peng ; WEN, Yan ; HE, Xin ; ZHANG, Qiang ; XIA, Chuan ; YU, Zhi-Ming ; YANG, Shengyuan A. ; ZHU, Zhiyong ; ALSHAREEF, Husam N. ; ZHANG, Xi-Xiang: Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe₂. In: *Nature Communications* 8 (2017), Nr. 1, S. 1–8
- [182] LIN, Chun-Liang ; ARAFUNE, Ryuichi ; LIU, Ro-Ya ; YOSHIMURA, Masato ; FENG, Baojie ; KAWAHARA, Kazuaki ; NI, Zeyuan ; MINAMITANI, Emi ; WATANABE, Satoshi ; SHI, Youguo ; KAWAI, Maki ; CHIANG, Tai-Chang ; MATSUDA, Iwao ; TAKAGI, Noriaki: Visualizing Type-II Weyl Points in Tungsten Ditelluride by Quasiparticle Interference. In: *ACS nano* 11 (2017), Nr. 11, S. 11459–11465
- [183] PETRA HEIN ; STEPHAN JAUERNIK ; HERMANN ERK ; LEXIAN YANG ; YAN-PENG QI ; YAN SUN ; CLAUDIA FELSER ; MICHAEL BAUER: A combined laser-based angle-resolved photoemission spectroscopy and two-photon photoemission spectroscopy study of T_d WTe₂. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 32 (2020), Nr. 34, S. 345503
- [184] HOSUR, Pavan ; QI, Xiaoliang: Recent developments in transport phenomena in Weyl semimetals. In: *Comptes Rendus Physique* 14 (2013), Nr. 9, S. 857–870
- [185] UDAGAWA, M. ; BERGHOLTZ, E. J.: Field-Selective Anomaly and Chiral Mode Reversal in Type-II Weyl Materials. In: *Physical Review Letters* 117 (2016), Nr. 8, S. 086401
- [186] SIE, Edbert J. ; NYBY, Clara M. ; PEMMARAJU, C. D. ; PARK, Su J. ; SHEN, Xiaozhe ; YANG, Jie ; HOFFMANN, Matthias C. ; OFORI-OKAI, B. K. ; LI, Renkai ; REID, Alexander H. ; WEATHERSBY, Stephen ; MANNEBACH, Ehren ; FINNEY, Nathan ; RHODES, Daniel ; CHENET, Daniel ; ANTONY, Abhinandan ; BALICAS, Luis ; HONE, James ; DEVEREAUX, Thomas P. ; HEINZ, Tony F. ; WANG, Xijie ; LINDENBERG, Aaron M.: An ultrafast symmetry switch in a Weyl semimetal. In: *Nature* 565 (2019), Nr. 7737, S. 61–66
- [187] PAN, Xing-Chen ; CHEN, Xuliang ; LIU, Huimei ; FENG, Yanqing ; WEI, Zhongxia ; ZHOU, Yonghui ; CHI, Zhenhua ; PI, Li ; YEN, Fei ; SONG, Fengqi

- ; WAN, Xiangang ; YANG, Zhaorong ; WANG, Baigeng ; WANG, Guanghou ; ZHANG, Yuheng: Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride. In: *Nature Communications* 6 (2015), Nr. 1, S. 1–6
- [188] QI, Y. ; NAUMOV, P. G. ; ALI, M. N. ; RAJAMATHI, C. R. ; SCHNELLE, W. ; BARKALOV, O. ; HANFLAND, M. ; WU, S.-C. ; SHEKHAR, C. ; SUN, Y. ; SÜSS, V. ; SCHMIDT, M. ; SCHWARZ, U. ; PIPPEL, E. ; WERNER, P. ; HILLEBRAND, R. ; FÖRSTER, T. ; KAMPERT, E. ; PARKIN, S. ; CAVA, R. J. ; FELSER, C. ; YAN, B. ; MEDVEDEV, S. A.: Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe_2 . In: *Nature Communications* 7 (2016), S. 11038
- [189] ZHOU, Yonghui ; CHEN, Xuliang ; LI, Nana ; ZHANG, Ranran ; WANG, Xuefei ; AN, Chao ; ZHOU, Ying ; PAN, Xingchen ; SONG, Fengqi ; WANG, Baigeng ; YANG, Wenge ; YANG, Zhaorong ; ZHANG, Yuheng: Pressure-induced T_d to $1T'$ structural phase transition in WTe_2 . In: *AIP Advances* 6 (2016), Nr. 7, S. 075008
- [190] XIA, Juan ; LI, Dong-Fei ; ZHOU, Jia-Dong ; YU, Peng ; LIN, Jun-Hao ; KUO, Jer-Lai ; LI, Hai-Bo ; LIU, Zheng ; YAN, Jia-Xu ; SHEN, Ze-Xiang: Pressure-Induced Phase Transition in Weyl Semimetallic WTe_2 . In: *Small* 13 (2017), Nr. 40
- [191] ALI, Mazhar N. ; SCHOOP, Leslie ; XIONG, Jun ; FLYNN, Steven ; GIBSON, Quinn ; HIRSCHBERGER, Max ; ONG, N. P. ; CAVA, R. J.: Correlation of crystal quality and extreme magnetoresistance of WTe_2 . In: *EPL (Europhysics Letters)* 110 (2015), Nr. 6, S. 67002
- [192] TAO, Yu ; SCHNEELOCH, John A. ; ACZEL, Adam A. ; LOUCA, Despina: T_d to $1T'$ structural phase transition in the WTe_2 Weyl semimetal. In: *Physical Review B* 102 (2020), Nr. 6, S. 060103(R)
- [193] CLARKE, R. ; MARSEGLIA, E. ; H. P. HUGHES: A low-temperature structural phase transition in $\beta\text{-MoTe}_2$. In: *Philosophical Magazine B* 38 (1978), Nr. 2, S. 121–126
- [194] KIM, Hyun-Jung ; KANG, Seoung-Hun ; HAMADA, Ikutaro ; SON, Young-Woo: Origins of the structural phase transitions in MoTe_2 and WTe_2 . In: *Physical Review B* 95 (2017), Nr. 18, S. 180101

- [195] HOMES, C. C. ; ALI, M. N. ; CAVA, R. J.: Optical properties of the perfectly compensated semimetal WTe₂. In: *Physical Review B* 92 (2015), Nr. 16, S. 161109(R)
- [196] JANA, Manoj K. ; SINGH, Anjali ; LATE, Dattatray J. ; RAJAMATHI, Catherine R. ; BISWAS, Kanishka ; FELSER, Claudia ; WAGHMARE, Umesh V. ; RAO, C. N. R.: A combined experimental and theoretical study of the structural, electronic and vibrational properties of bulk and few-layer T_d-WTe₂. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2015), Nr. 28, S. 285401
- [197] KIMURA, Shin-ichi ; NAKAJIMA, Yuki ; MITA, Zenjiro ; JHA, Rajveer ; HIGASHINAKA, Ryuji ; MATSUDA, Tatsuma D. ; AOKI, Yuji: Optical evidence of the type-II Weyl semimetals MoTe₂ and WTe₂. In: *Physical Review B* 99 (2019), Nr. 19, S. 195203
- [198] SANTOS-COTTIN, D. ; MARTINO, E. ; LE MARDELE, F. ; WITTEVEEN, C. ; ROHR, F. O. ; HOMES, C. C. ; RUKELJ, Z. ; AKRAP, A.: Low-energy excitations in type-II Weyl semimetal T_d-MoTe₂ evidenced through optical conductivity. In: *Physical Review Materials* 4 (2020), S. 021201(R)
- [199] VOLLHARDT, D.: Characteristic Crossing Points in Specific Heat Curves of Correlated Systems. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 7, S. 1307
- [200] GREGER, M. ; KOLLAR, M. ; VOLLHARDT, D.: Isosbestic points: How a narrow crossing region of curves determines their leading parameter dependence. In: *Physical Review B* 87 (2013), Nr. 19, S. 195140
- [201] UCHIDA, S. ; IDO, T. ; TAKAGI, H. ; ARIMA, T. ; TOKURA, Y. ; TAJIMA, S.: Optical spectra of La_{2-x}Sr_xCuO₄: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO₂ plane. In: *Physical Review B* 43 (1991), Nr. 10, S. 7942
- [202] KÉZSMÁRKI, I. ; HANASAKI, N. ; HASHIMOTO, D. ; IGUCHI, S. ; TAGUCHI, Y. ; MIYASAKA, S. ; TOKURA, Y.: Charge Dynamics Near the Electron-Correlation Induced Metal-Insulator Transition in Pyrochlore-Type Molybdates. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 26, S. 266401
- [203] IMADA, Masatoshi ; FUJIMORI, Atsushi ; TOKURA, Yoshinori: Metal-insulator transitions. In: *Reviews of Modern Physics* 70 (1998), Nr. 4, S. 1039–1263

- [204] BASOV, D. N. ; AVERITT, Richard D. ; VAN DER MAREL, Dirk ; DRESSEL, Martin ; HAULE, Kristjan: Electrodynamics of correlated electron materials. In: *Reviews of Modern Physics* 83 (2011), Nr. 2, S. 471–541
- [205] HEIKES, C. ; LIU, I-L. ; METZ, T. ; ECKBERG, C. ; NEVES, P. ; WU, Y. ; HUNG, L. ; PICCOLI, P. ; CAO, H. ; LEAO, J. ; PAGLIONE, J. ; YILDIRIM, T. ; BUTCH, N. P. ; RATCLIFF, W.: Mechanical control of crystal symmetry and superconductivity in Weyl semimetal MoTe₂. In: *Physical Review Materials* 2 (2018), S. 074202
- [206] DISSANAYAKE, S. ; DUAN, C. ; YANG, J. ; LIU, J. ; MATSUDA, M. ; YUE, C. ; SCHNEELOCH, J. A. ; TEO, J. C. Y. ; LOUCA, D.: Electronic band tuning under pressure in MoTe₂ topological semimetal. In: *npj Quantum Materials* 45 (2019), S. 1–7
- [207] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N.: *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976. – ISBN 978–0030839931
- [208] GUINER, A.: *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. New York : DOVER Publications INC, 1994. – ISBN 978–0486680118
- [209] BOEHLER, R. ; DEHANTSETTERS, K.: New anvil designs in diamond-cells. In: *High Pressure Research* 24 (2004), S. 391
- [210] BOEHLER, R.: New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. In: *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006), Nr. 115103
- [211] PIERMARINI, G. J. ; BLOCK, S. ; BARNETT, J. D.: Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. In: *J. Appl. Phys.* 44 (1973), S. 5377
- [212] RIGAKU OD: *CrysAlisPro*. 2017
- [213] BLAHA, P. ; SCHWARZ, K. ; MADSEN, G. K. H. ; KVASNICKA, D. ; LUITZ, J.: *WIEN2K, an Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna : Vienna University of Technology, 2001
- [214] MOSTOFI, A. A. ; YATES, J. R. ; PIZZI, G. ; LEE, Y.-S. ; SOUZA, I. ; VANDERBILT, D. ; MARZARI, N.: An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. In: *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014), S. 2309

- [215] KUNES, J. ; ARITA, R. ; WISSGOTT, P. TOSCHI, A. ; IKEDA, H. ; HELD, K.: Wien2wannier: From linearized augmented plane waves to maximally localized Wannier functions. In: *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010), S. 1888
- [216] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), S. 3865
- [217] KOKALJ, A.: Combined quantum mechanical and molecular mechanical reaction pathway calculation for aromatic hydroxylation by p-hydroxybenzoate-3-hydroxylase. In: *J. Mol. Graphics and Modelling* 17 (1999), S. 176
- [218] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. In: *Physical Review B* 47 (1993), S. 558(R)
- [219] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. In: *Physical Review B* 49 (1994), S. 14251
- [220] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), S. 15
- [221] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Physical Review B* 54 (1996), S. 11169
- [222] GRIMME, S. ; ANTONY, J. ; EHRLICH, S. ; KRIEG, H.: A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), S. 154104

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich kurz und knapp bei allen Personen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Christine A. Kuntscher für die Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und die nötige Motivation in schwierigen Zeiten.
- Unseren Kollaborateuren, insbesondere Juan Fernández-Afonso und Prof. Dr. Jan Kuneš von der TU Wien und Marcel Vöst, Nico Unglert und PD Dr. Georg Eickerling vom CPM Lehrstuhl der Universität Augsburg.
- AG Kuntscher, insbesondere Dr. Jihaan Ebad-Allah für ihre Unterstützung in allen Bereichen und Beate Spörhase für die technische Unterstützung.
- Bei meiner Familie und meinen FreundInnen.

Liste der Publikationen

- M. Krottenmüller, W. Gao, B. Anis, J. Kono und C. A. Kuntscher, *High-pressure optical study of small-diameter chirality-enriched single-wall carbon nanotubes*. Physica Status Solidi B **253** (12), 2446–2450 (2016)
- J. Ebad-Allah, J. Fernández Afonso, M. Krottenmüller, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Mao, J. Kuneš und C. A. Kuntscher, *Chemical pressure effect on the optical conductivity of the nodal-line semimetals ZrSiY (Y=S, Se, Te) and ZrGeY (Y=S, Te)*. Phys. Rev. B **99**, 125154 (2019)
- J. Ebad-Allah, M. Krottenmüller, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Mao und C. A. Kuntscher, *Infrared spectroscopy study of the nodal-line semimetal candidate ZrSiTe under pressure: Hints for pressure-induced phase transitions*. Phys. Rev. B **99**, 245133 (2019)
- M. Krottenmüller, M. Vöst, N. Unglert, J. Ebad-Allah, G. Eickerling, D. Volkmer, J. Hu, Y. L. Zhu, Z. Q. Mao, W. Scherer und C. A. Kuntscher, *Indications for Lifshitz transitions in the nodal-line semimetal ZrSiTe induced by interlayer interaction*. Phys. Rev. B **100**, 081108R (2020)
- M. Krottenmüller, J. Ebad-Allah, V. Süß, C. Felser und C. A. Kuntscher, *Optical conductivity of the type-II Weyl semimetal WTe₂ under pressure*. Phys. Rev. B **102**, 075122 (2020)